ELEKTRONISCHE EFFEKTE IN STERISCH GEHINDERTEN HETEROBENZYL-RADIKALEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HELMUT WOYNAR
aus Ziegenhain

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

ELEKTRONISCHE EFFEKTE IN STERISCH GEHINDERTEN HETEROBENZYL-RADIKALEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HELMUT WOYNAR

aus Ziegenhain

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen: 23. 01. 1978
Tag der mündlichen Prüfung : 08. 02. 1978
Berichterstatter : Prof. Dr. A. Berndt
Mitberichterstatter : Prof. Dr. H.G. Aurich

Meinen Eltern

gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546006_0019

inweis:

ie Verbindungen in der vorliegenden Arbeit sind fortlaufend it einfach unterstrichenen arabischen Zahlen numeriert.

ochgestellte arabische Zahlen beziehen sich auf das Litera-urverzeichnis am Ende der Arbeit.

n Text und in den Formelbildern werden folgende Abkürzungen erwandt:

AR	=	Anionradikal
KR	=	Kationradikal
Ph	=	Phenyl
Ar	=	Aryl
Me	=	Methyl
Et	=	Ethyl
oder i-Pr	=	iso-Propyl
oder t-Bu	=	tert.-Butyl

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Arylaminium-Kationradikale	4
2.1.	Sterisch gehinderte Aniline und Anilinium-Kationradikale	4
2.1.1.	Synthese sterisch gehinderter Aniline	4
2.1.2.	Erzeugung der Kationradikale und ESR-Spektren	9
2.1.3.	Vergleich der ESR-Daten von Anilinium-KRen mit denen entsprechend substituierter Benzylradikale	20
2.1.4.	Diskussion der ESR-Daten, Konformation der Anilinium-KRe	24
2.1.5.	Konformation der Aniline	31
2.2.	Ortho-substituierte Anilinium-Kationradikale	40
2.2.1.	Synthese ortho-substituierter Aniline	40
2.2.2.	Erzeugung der Kationradikale und ESR-Spektren	43
2.2.3.	Diskussion der vorliegenden Ergebnisse	44
2.3.	Di- und Triarylaminium-Kationradikale	46
2.3.1.	Herstellung der Amine und ESR-Spektren	47
2.3.2.	Diskussion	51
2.4.	Versuche zur Herstellung eines Phosphinium-Kationradikals	54
3.	Heterocyclische Analoga verdrillter Benzylradikale	56
3.1.	Herstellung und ESR-Spektren von Radikalen mit zwei "ortho"-H-Atomen	59
3.2.	Diskussion der ESR-Daten	65

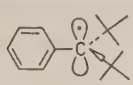
3.2.1.	Stereochemie der Radikale	65
3.2.2.	^{1}H-Kopplungskonstanten	66
3.3.	Herstellung und ESR-Spektren von Radikalen mit "ortho"-Heteroatomen	68
3.3.1.	Synthese der Radikalvorstufen	68
3.3.2.	2-Furyl-di-tert.-butylmethyl	70
3.3.3.	2-Thiazolyl-di-tert.-butylmethyl	71
3.3.4.	2-Thienyl-di-tert.-butylmethyl-Radikale	72
3.3.5.	2-Selenophenyl-di-tert.-butylmethyl-Radikale	78
3.3.6.	2-Pyridyl-di-tert.-butylmethyl	81
3.4.	Diskussion der ESR-Daten	82
3.4.1.	Stereochemie der Radikale	82
3.4.2.	C-X-Hyperkonjugation	86
3.4.3.	π-σ-Delokalisierung in verdrillten 2-Thienyl-di-tert.-butylmethyl-Radikalen	87
4.	α-tert.-Butyl-α-trimethylsilylbenzyl-Radikale	89
5.	Zusammenfassung	96
6.	Experimenteller Teil	100
6.1.	Allgemeines	100
6.2.	Erzeugung der Radikale	100
6.2.1.	Erzeugung von Arylaminium-Kationradikalen durch Oxidation von Aminen in einer Strömungsapparatur	100
6.2.2.	Stationäre Oxidation von Arylaminen	102
6.2.3.	Reduktive Spaltung von Oxalsäurediestern oder Benzoesäureestern mit Na/K-Legierung	102
6.2.4.	Photolytische Spaltung von Oxalsäurediestern	102

6.3. Darstellungsmethoden 103

6.3.1. Di-tert.-butylamin 103
6.3.2. tert.-Butyl-iso-propylamin 104
6.3.3. Allgemeine Vorschrift zur Synthese sterisch gehinderter Aniline durch Addition von Aminen an Arine 105
6.3.4. Synthese von 3,5-Di-tert.-butylanilinen 110
6.3.5. 2-Brom-2-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-propan 111
6.3.6. 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexan-1-on 112
6.3.7. Synthese des Oxalsäurediesters 35a 112
6.3.8. N-tert.-Butyl-N,2,5-trimethylanilin 113
6.3.9. N,N-Di-iso-propyl-2,5-dimethylanilin 113
6.3.10. 2,5-Di-tert.-butyl-N,N-dimethylanilin 114
6.3.11. Bis-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-tert.-butylamin 114
6.3.12. Bis-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-methylamin 115
6.3.13. Bis-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-amin 115
6.3.14. Tris-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-amin 116
6.3.15. (3,5-Di-tert.-butylphenyl)-di-tert.-butyl-phosphin 116
6.3.16. Bis-(3-furyl-di-tert.-butylmethyl)-oxalsäure-diester 117
6.3.17. Bis-(3-thienyl-di-tert.-butylmethyl)-oxalsäure-diester 118
6.3.18. 3-Pyridyl-di-tert.-butylmethyl-benzoesäure-ester 118
6.3.19. 2-Furyl-di-tert.-butylmethyl-benzoesäureester 119
6.3.20. Bis-(2-thienyl-di-tert.-butylmethyl)-oxal-säurediester 119
6.3.21. Bis-(2-selenophenyl-di-tert.-butylmethyl)-oxalsäurediester 121
6.3.22. 2-Pyridyl-di-tert.-butylmethyl-benzoesäureester 122
6.3.23. 2-Thiazolyl-di-tert.-butylmethyl-benzoesäure-ester 122
6.3.24. Bis-(α-tert.-butyl-α-trimethylsilylbenzyl)-oxalsäurediester 122

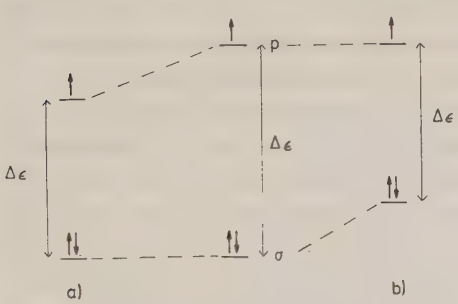
1. Einleitung

Mit dem um 90° verdrillten Di-tert.-butylbenzyl-Radikal 1 konnte ein Prototyp für π-σ-Wechselwirkungen in verdrillten π-Systemen (z.B. C-C-Hyperkonjugation mit den C-C-σ-Bindungsorbitalen des Benzolrings) hergestellt werden [1)-3)].



1

Da nach der Störungsrechnung das Ausmaß von π-σ-Wechselwirkungen von der Differenz $\Delta\epsilon$ der Energien der wechselwirkenden Orbitale nach Beziehung (1) abhängt [4)], sollte



$$E_{\pi\text{-}\sigma} = \frac{\text{konst.}}{\Delta\epsilon} \qquad (1)$$

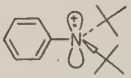
eine Verringerung dieser Energielücke zwischen spintragendem p-Orbital und den σ-Bindungsorbitalen zu verstärkten π-σ-Wechselwirkungen führen.

Dies kann erreicht werden durch

a) Absenken der Energie des spintragenden p-Orbitals
b) Anheben der Energie der σ-Bindungsorbitale, die mit dem ungepaarten Elektron in Wechselwirkung treten.

Stärkere π-σ-Wechselwirkungen als in 1 sollten nach Bez. (1) z.B. durch Lokalisieren des ungepaarten Elektrons an einem gegenüber Kohlenstoff elektronegativeren Kern zu erreichen sein (Fall a)). Ersetzt man im Benzyl-Radikal 1 das exocyclische C-Atom formal durch Stickstoff, so gelangt man zum

N,N-Di-tert-butylanilin 2, bzw.



$2^{+\cdot}$

zu dem mit 1 isoelektronischen Anilinium-Kationradikal $2^{+\cdot}$, in dem optimale Voraussetzungen für wirksame π-σ-Delokalisierung gegeben sind:

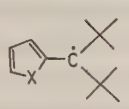
1. Durch Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am Stickstoff wird die Energie des spintragenden Orbitals abgesenkt; eine weitere Absenkung erfährt dieses Orbital durch die positive Ladung am Stickstoff [5].

2. Da für C-N-Bindungsabstände stets kleinere Werte gefunden werden als für entsprechende C-C-Bindungsabstände [6], ist für $2^{+\cdot}$ eine mit 1 vergleichbare sterische Hinderung zu erwarten. $2^{+\cdot}$ sollte somit stark um die N-Aryl-Bindungsachse verdrillt sein, wodurch eine für optimale π-σ-Wechselwirkungen notwendige, hohe Spindichte am N erreicht wird.

Durch diese Effekte sollte einerseits C-C-Hyperkonjugation mit den σ-Bindungsorbitalen des Benzolrings, zum anderen auch C-C-Hyperkonjugation mit den σ-Bindungsorbitalen der N-tert.-Butylgruppen begünstigt werden. Infolge der gegenüber Bindungen mit sp^2-C-Atomen angehobenen Energie von sp^3-σ-Bindungen sind besonders starke π-σ-Wechselwirkungen mit dem σ-Bindungsgerüst der Alkylsubstituenten zu erwarten.

Es sollte deshalb das sterisch gehinderte Anilin 2 zusammen mit weiteren N,N-dialkylsubstituierten Anilinen synthetisiert und zu den entsprechenden Kationradikalen oxidiert werden, um anhand der ESR-Daten die Auswirkungen starker π-σ-Delokalisierung überprüfen zu können.

Eine alternative Möglichkeit, die Voraussetzungen für π-σ-Wechselwirkungen zu optimieren, besteht in der Anhebung der Energie der σ-Bindungsorbitale, die mit dem 2p-Orbital des ungepaarten Elektrons in Wechselwirkung treten (s.o. Fall b)). Dies kann erreicht werden durch die Herstellung von heterocyclischen Analoga 3 und 4 des verdrillten Benzylradikals 1 mit gegenüber C-C-Bindungen energiereicheren C-X-σ-Bindungs-

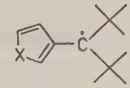


3: X=S

4: X=Se

3,4

orbitalen (X=S, Se). Der Einfluß der gegenüber 1 geänderten Geometrie der heterocyclischen Ringe sollte sich anhand der ESR-Daten der in der 3-Stellung des heterocyclischen Restes substituierten Radikale 5 abschätzen lassen.



5

Aus diesem Grund sollten Radikale vom Typ 3 - 5 zusammen mit einer Reihe von Vergleichssubstanzen hergestellt und ESR-spektroskopisch untersucht werden.

2. Arylaminium-Kationradikale

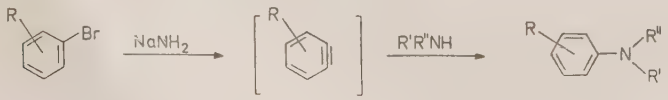
Arylamine lassen sich durch chemische oder elektrolytische Einelektronenoxidation in die mit den entsprechenden Mono-, Di- und Triarylmethylen isoelektronischen Aminium-Kationradikale überführen (im folgenden wird Kationradikal mit KR abgekürzt). In der Literatur ist eine große Anzahl von Verbindungen dieses Typs beschrieben. Während Triarylaminium-KRe relativ langlebig sind [7)-11)] und z.T. in Substanz isoliert werden können [12)], sinkt die Beständigkeit, wenn die aromatischen Substituenten durch Alkylgruppen oder Wasserstoff ersetzt werden [7)8)13)-18)], so daß z.T. Strömungsmethoden [7)] oder andere Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung der Radikale wie Elektrolyse [11)17)] angewandt werden müssen, um ESR-Spektren mit ausreichendem Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Rein alkylsubstituierte Aminium-KRe konnten durch Radiolyse [19)20)] oder Photolyse [19)21)-23)] von Alkylaminen [19)20)], N-Chloralkylaminen [19)21)22)] oder Amin-Chlor-Addukten [23)] in saurer Lösung oder in einer Matrix erzeugt werden.

Mono- und Diarylaminium-KRe, die am Stickstoff sterisch anspruchsvolle Alkylgruppen (z.B. tert.-Butyl) tragen und für die daher eine starke Verdrillung um die N-Aryl-Bindungsachse zu erwarten ist, sind in der Literatur bisher nicht beschrieben.

2.1. Sterisch gehinderte Aniline und Anilinium-Kationradikale

2.1.1. Synthese sterisch gehinderter Aniline

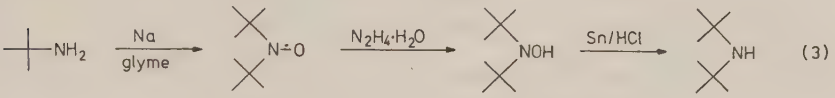
Aniline mit raumfüllenden tert.-Alkylsubstituenten am Stickstoff konnten in Anlehnung an bekannte Verfahren [24)25)] durch Reaktion von intermediär erzeugten Arinen mit sekundären Aminen hergestellt werden. Hierzu wurden entsprechend substituierte Brombenzole mit Natriumamid in überschüssigem Amin umgesetzt.



(2)

2,6-13

Nicht kommerziell erhältliche Amine wurden nach Literaturvorschriften hergestellt (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin [26], tert.-Butyl-iso-propylamin [27]), zur Synthese von Di-tert.-butylamin wurde eine verbesserte Vorschrift ausgearbeitet: durch Reduktion von tert.-Nitrobutan [28] mit Natrium in Dimethoxyethan entsprechend der Vorschrift von Hoffmann [29] erhält man Di-tert.-butylnitroxid, zusammen mit einer Reihe von Nebenprodukten. Dieses Produktgemisch kann ohne weitere Reinigung mit Hydrazinhydrat zum Di-tert.-butylhydroxylamin 23 reduziert werden. Die weitere Reduktion von 23 mit Zinn in salzsaurer Lösung führt zum Amin 24.



(3)

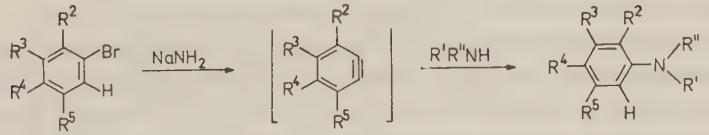
22 23 24

Dieser Syntheseweg bietet speziell bei der Herstellung größerer Mengen des Amins durch gute Ausbeute und leichte Handhabung Vorteile gegenüber den in der Literatur beschriebenen Verfahren (Reduktion von 22 mit Na_2S [30], katalytische Hydrierung von 22 [31], Synthese von 23 aus tert.-Butylmagnesiumchlorid und Ethylnitrit und anschließende Reduktion mit Sn/HCl [32]).

Die nach der obengenannten Methode hergestellten Aniline sind in Tab. 1 aufgeführt. Während das im Ring nicht tert.-butylsubstituierte Derivat von 6, N,N-Di-iso-propylanilin, bereits von verschiedenen Autoren beschrieben wurde [24)25)33)34)], konnten 6 sowie die sterisch stärker gehinderten Aniline 2 und 7-13 erstmals synthetisiert werden.

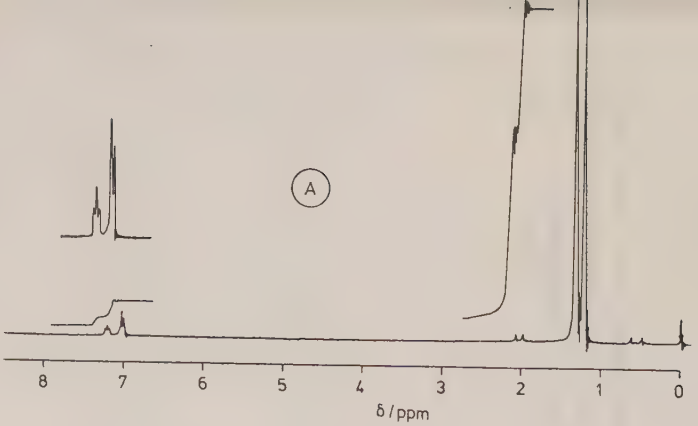
Die 3,5-di-tert.-butylsubstituierten Verbindungen wurden hergestellt, da für die entsprechenden KRe einfache und leicht analysierbare ESR-Spektren zu erwarten sind. Im Falle von Radikalen mit schwacher sterischer Hinderung führt die Abschirmung der reaktiven ortho- und para-Positionen des Phenylrings zu erhöhter Beständigkeit der Radikale (z.B. 14-21, S. 8).

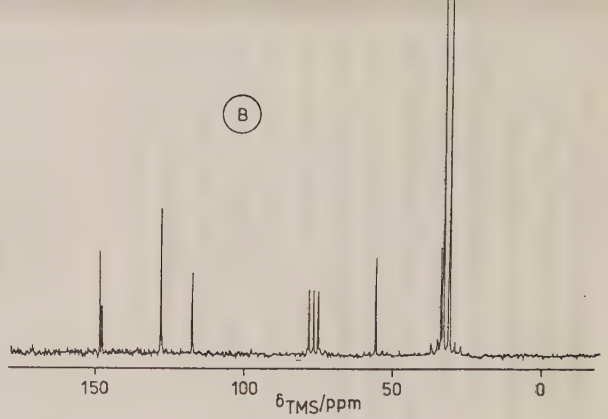
Tab. 1: Sterisch gehinderte Aniline durch Addition von Dialkylaminen an Arine

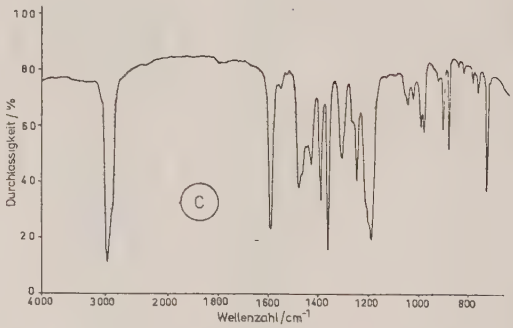


Verbindung	R'	R''	R^2	R^3, R^5	R^4
6	i-Pr	i-Pr	H	t-Bu	H
7	i-Pr	t-Bu	H	H	H
8	i-Pr	t-Bu	H	t-Bu	H
9	$CMe_2-(CH_2)_3-Me_2C$		H	H	H
10	$CMe_2-(CH_2)_3-Me_2C$		D	D	D
11	$CMe_2-(CH_2)_3-Me_2C$		H	t-Bu	H
2	t-Bu	t-Bu	H	H	H
12	t-Bu	t-Bu	D	D	D
13	t-Bu	t-Bu	H	t-Bu	H

Die Aniline 2 und 6-13 werden anhand ihrer IR-, ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und ihrer Massenspektren charakterisiert. Abb. 1 zeigt die Spektren von N,N,3,5-Tetra-tert.-butylanilin 13, die spektroskopischen Daten von 2 und 6-12 werden in Abschnitt 6. aufgeführt.







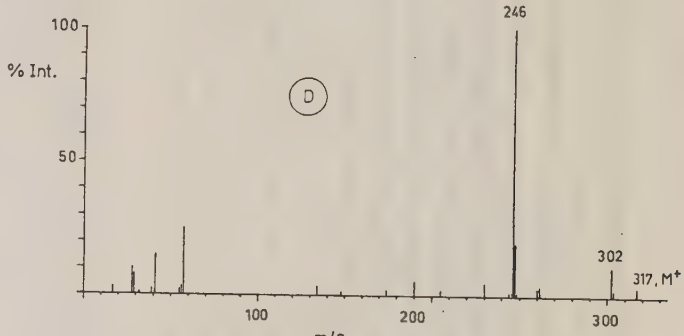
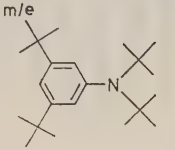
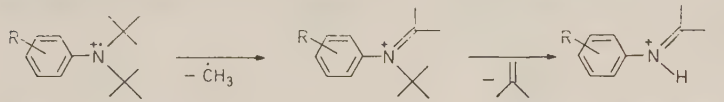


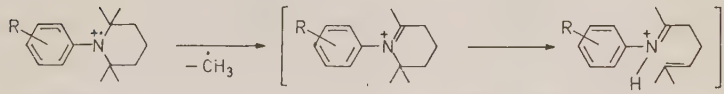
Abb. 1: (A): ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) (B): ^{13}C-NMR ($CDCl_3$)
(C): IR (Film) (D): Massenspektrum
von N,N,3,5-Tetra-tert.-butylanilin 13



Aus den Massenspektren der di-tert.-alkylsubstituierten Aniline 2 und 8-13 geht hervor, daß diese Verbindungen Zerfallsreaktionen eingehen, die denen der aliphatischen Amine entsprechen [35]. Bei 2, 12 und 13 entsteht das Hauptfragment durch Abspaltung eines Methylradikals aus dem Molekülion und anschließende C-N-Spaltung unter Verlust von Isobuten. Demgegenüber hat das Hauptfragment der cyclischen Verbindungen 9 - 11 die Masse M^+-15, da C-N-Spaltung in diesem Fall nicht zur Abspaltung eines Alkens führt.



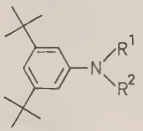
2,12,13, M^+ M^+-15 M^+-71, base peak (4)



9-11, M^+ M^+-15, base peak (5)

Die zu Vergleichszwecken benötigten, nicht oder wenig gehinderten Aniline 14 - 21 konnten nach Standardmethoden erhalten werden. Ihre Synthese wird in Abschnitt 6. beschrieben.

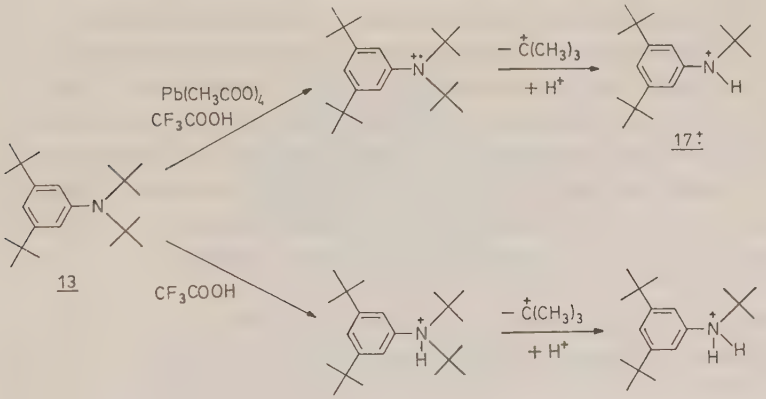
Tab. 2: 3,5-Di-tert.-butylaniline



Verbindung	R^1	R^2	Lit.
14	H	H	36)
15	H	Me	37)
16	H	i-Pr	38)
17	H	t-Bu	39)
18	Me	Me	
19	Me	i-Pr	
20	Me	t-Bu	34)
21	Et	t-Bu	34)

2.1.2. Erzeugung der Kationradikale und ESR-Spektren

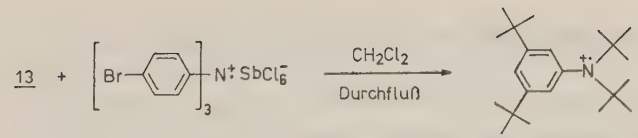
F.A. Neugebauer und Mitarbeiter [7)8)13)16)] konnten Anilinium-, Diarylaminium- und Triarylaminium-KRe durch Oxidation der Amine mit Blei-IV-acetat in Trifluoressigsäure unter Stationärbedingungen oder in einer Strömungsapparatur erzeugen. Versuche, die di-tert.-alkylsubstituierten Anilinium-KRe 2 und 9-13 auf die gleiche Weise, stationär oder im Durchfluß, zu erzeugen, blieben ohne Erfolg. Im Falle des N,N,3,5-Tetra-tert.-butylanilins 13 konnte dabei das Spektrum des N,3,5-Tri-tert.-butylanilinium-KRs $17^{+\cdot}$ beobachtet werden, das offenbar durch Abspaltung eines tert.-Butylkations von $13^{+\cdot}$ entsteht. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei Lösen von 13 in Trifluoressigsäure - ohne Oxidationsmittel - beobachtet werden.



(6)

Ebenfalls erfolglos blieben Versuche, $13^{+\cdot}$ durch Oxidation mit anderen Metallsalzen in verschiedenen Lösungsmitteln oder durch elektrolytische Oxidation in Acetonitril oder Dimethoxyethan mit Natriumperchlorat oder Tetra-n-propylammoniumperchlorat als Leitsalz zu erzeugen.

Intensive und gut aufgelöste ESR-Spektren von $13^{+\cdot}$ werden erhalten, wenn 13 mit Tris-(p-bromphenyl)-aminiumhexachloroantimonat 25 [12)] in Dichlormethan bei Raumtemperatur in einer Strömungsapparatur umgesetzt wird.



(7)

25 $13^{+\cdot}$

25 wurde bereits von Nelsen [42] zur Erzeugung von Alkylaminium-KRen unter Stationärbedingungen bei tiefen Temperaturen eingesetzt.

Durch Oxidation mit 25 im Durchfluß (CH_2Cl_2 als Lösungsmittel, eingesetzt wurden jeweils 10^{-3}m-Lösungen von Anilin und Oxidationsmittel) konnten alle in Abschnitt 2.1.1. beschriebenen Aniline mit Ausnahme von 7, 9 und 10, bei denen nicht interpretierbare Spektren von Radikalgemischen erhalten wurden, zu den entsprechenden Kationradikalen oxidiert werden. Für $14^{+\cdot}$ und $15^{+\cdot}$ werden dabei praktisch die gleichen Kopplungskonstanten gefunden wie von Neugebauer [7)16)], wogegen sich die für das 3,5-Di-tert.-butyl-N,N-dimethylanilinium-KR $18^{+\cdot}$ ermittelten Daten merklich von denen unterscheiden, die von Latta und Taft [17] durch anodische Oxidation von 18 in Acetonitril gemessen wurden. Die beobachteten Unterschiede sind möglicherweise dem Einfluß des Lösungsmittels zuzuschreiben.

Die g-Faktoren aller gemessenen Radikale liegen in dem für Anilinium-KRe typischen Bereich von 2,0028 - 2,0032.

$16^{+\cdot}$ und $17^{+\cdot}$ konnten auch stationär durch Oxidation mit $Pb(CH_3COO)_4$ in CH_2Cl_2/CF_3COOH nach der Methode von Neugebauer erhalten werden; durch Verwendung von deuterierter Trifluoressigsäure gelangt man zu den entsprechenden, deuterierten KRen $16a^{+\cdot}$ und $17a^{+\cdot}$, die eine eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten der undeuterierten Verbindungen ermöglichen. Die Abbildungen 2 - 7 zeigen einige der gemessenen Spektren. Die ESR-Daten der Radikale $2^{+\cdot}$ und $6^{+\cdot}$ - $21^{+\cdot}$ sind, zusammen mit denen von Vergleichssubstanzen, in Tab. 3 (s.S.18) aufgeführt.

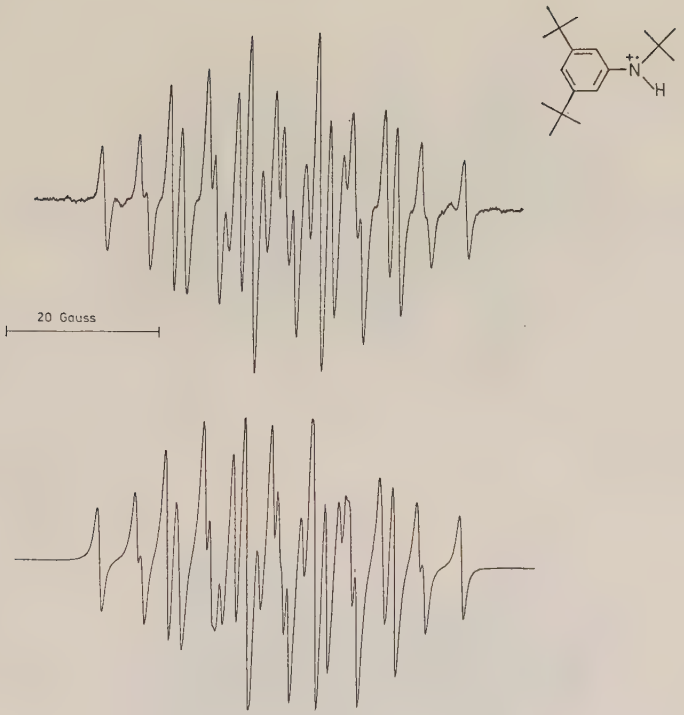


Abb. 2: ESR-Spektrum des KRs $\underline{17^{+\cdot}}$ (oben) und Computersimulation (unten)

Die Analyse der ESR-Spektren konnte durch Computersimulationen mit den aufgeführten Kopplungskonstanten bestätigt werden, die getroffenen Zuordnungen ergeben sich aus der Anzahl der koppelnden Kerne sowie durch Vergleich der Daten der einzelnen Radikale untereinander.

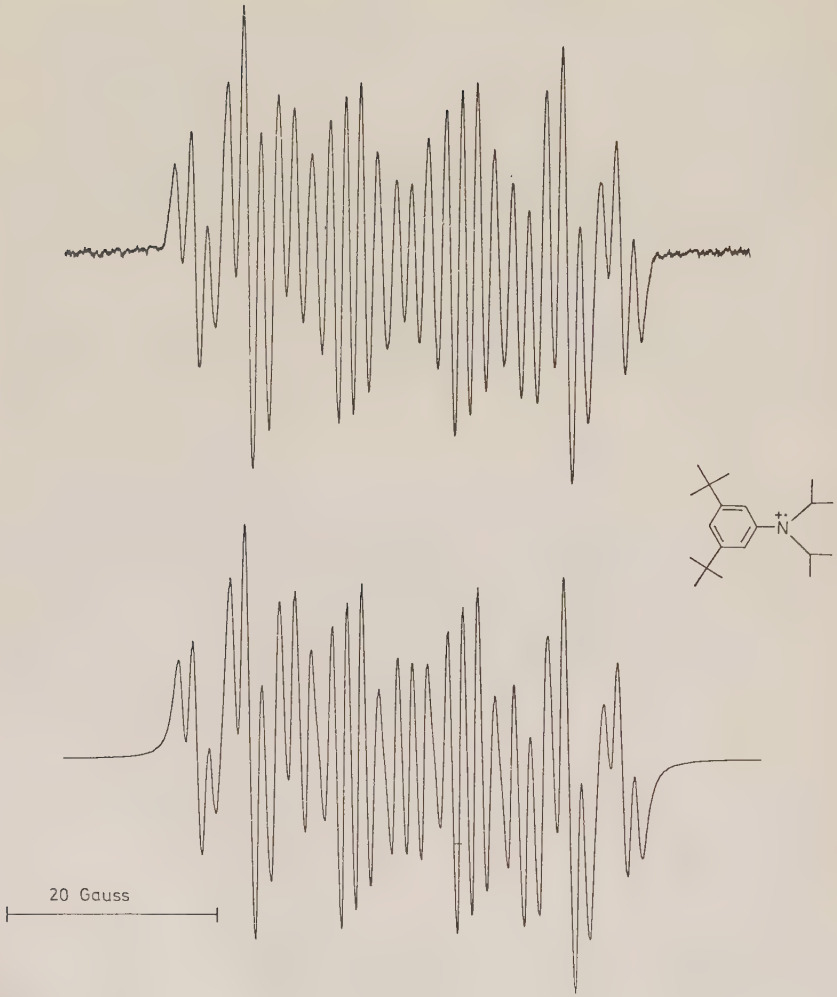


Abb. 3: ESR-Spektrum des KRs $\underline{6}^{+\cdot}$ (oben) und Computersimulation (unten)

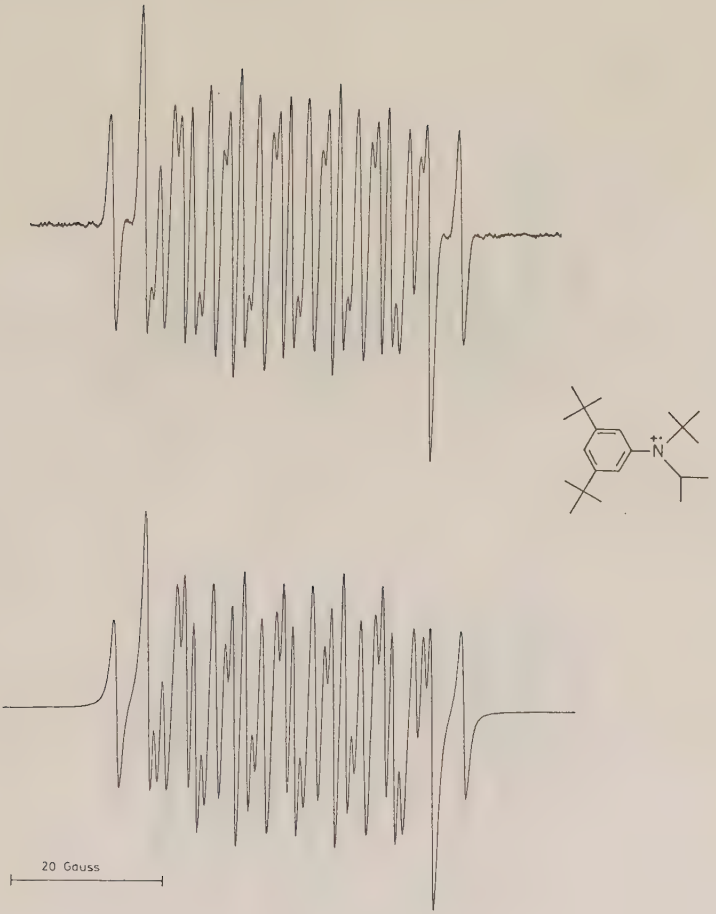


Abb. 4: ESR-Spektrum des KRs $\underline{8}^{+\cdot}$ (oben) und Computersimulation (unten)

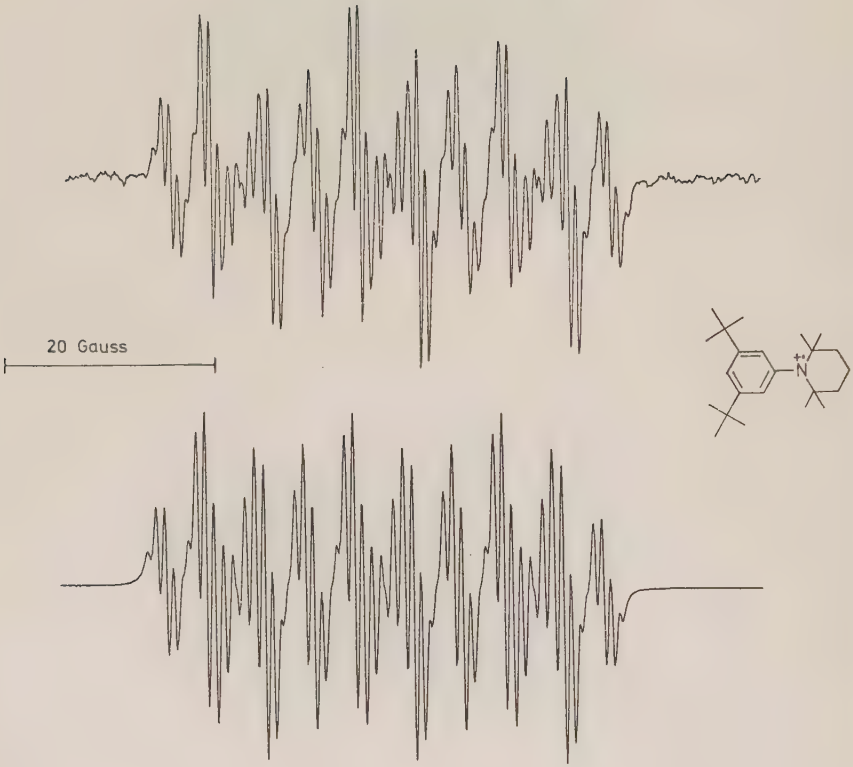


Abb. 5: ESR-Spektrum des KRs $\underline{11}^{+\cdot}$ (oben) und Computersimulation (unten)

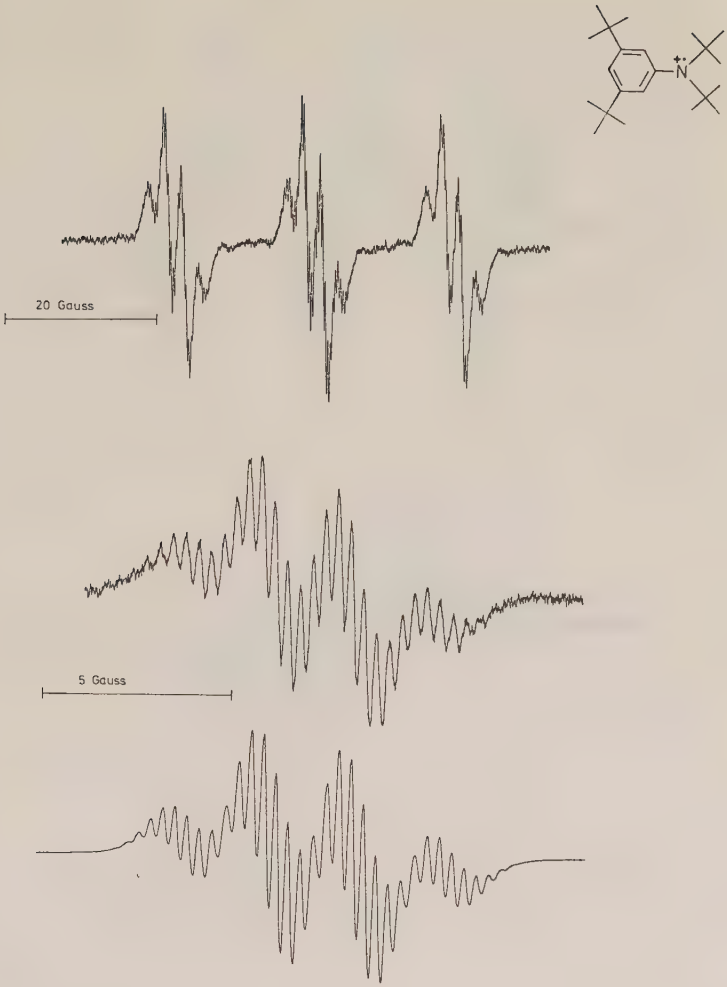


Abb. 6: ESR-Spektrum des KRs $13^{+\cdot}$ (oben), gespreiztes Teilspektrum (Mitte) und Computersimulation (unten)

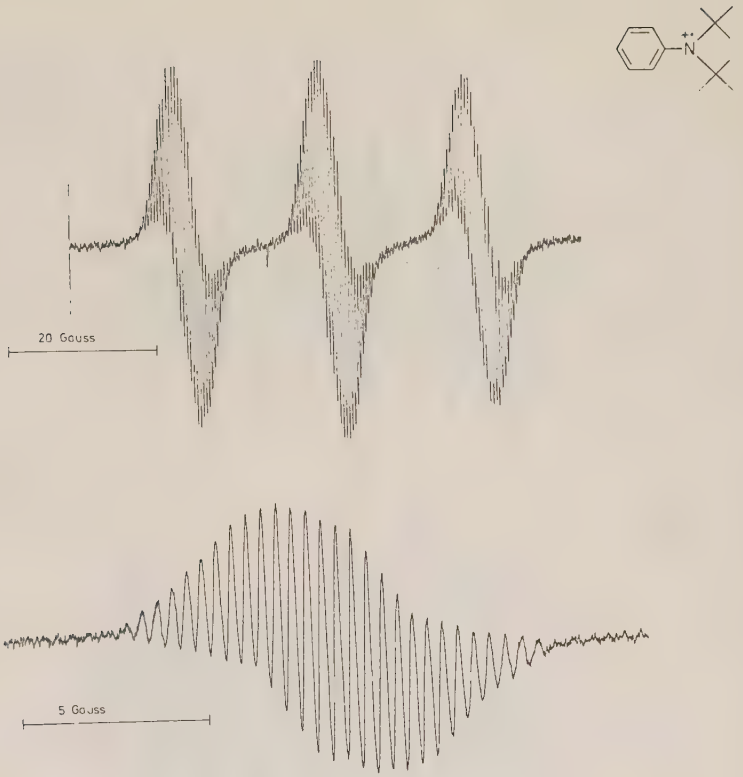
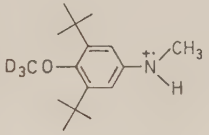


Abb. 7: ESR-Spektrum des KRs $\underline{2}^{+\cdot}$ (oben)
und gespreiztes Teilspektrum (unten)

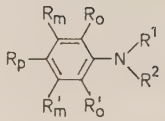
Im Falle von $\underline{17^{+\cdot}}$ werden unterschiedliche Kopplungskonstanten für die beiden ortho-Protonen gefunden, was auf eine weitgehend ebene Konformation mit gehinderter Drehbarkeit um die N-Aryl-Bindung hinweist. Das gleiche Verhalten sollte auch für $\underline{15^{+\cdot}}$ und $\underline{16^{+\cdot}}$, die ebenfalls am Stickstoff unsymmetrisch substituiert sind, zu erwarten sein. Bei diesen Verbindungen verhindert möglicherweise die relativ große Linienbreite oder der nur kleine Unterschied der ortho-H-Kopplungskonstanten, daß die Inäquivalenz der ortho-Protonen beobachtet werden kann. Die eingeschränkte Rotation von Arylaminium-KRen konnte erstmals von Neugebauer am Beispiel von $\underline{26^{+\cdot}}$ gezeigt werden, für das Kopplungskonstanten von 4,30 G und 4,65 G für die ortho-H-Atome gefunden wurden [16].



$\underline{26^{+\cdot}}$

^{13}C-Satellitenspektren konnten bei keinem der untersuchten Anilinium-KRe beobachtet werden.

Tab. 3: ESR-Daten von Anilinium-Kationradikalen



Radikal	Ar[a)]	R^1	R^2	a^N/G	a^R/Gauss R^1, R^2	R_o, R'_o	R_p	Bemerkungen
39$^{+\cdot}$	Ph	H	H	7,68	9,58 (N-H, 2H)	5,82	9,58	Neugebauer et al. [7)14)], c)
14$^{+\cdot}$	B_2Ph	H	H	7,1	8,9 (N-H, 2H)	5,5	10,3	fl.
				7,12	8,94 (N-H, 2H)	5,50	10,30	Neugebauer et al. [7)14)]
15$^{+\cdot}$	B_2Ph	H	Me	8,8	10,5 (N-H)	5,4	9,2	fl.
					11,5 (N-CH_3)			
				8,7	10,3 (N-H)	5,4	9,4	Neugebauer et al. [16)]
					11,15 (N-CH_3)			
16$^{+\cdot}$	B_2Ph	H	i-Pr	9,0	10,5 (N-H)	5,2	9,0	fl., stat.
					5,3 (N-CHMe_2)			
16a$^{+\cdot}$	B_2Ph	D	i-Pr	9,0	1,6 (N-D)	5,2	9,0	stat., CF_3COOD
					5,3 (N-CHMe_2)			
17$^{+\cdot}$	B_2Ph	H	t-Bu	9,0	10,6 (N-H)	5,0	9,0	fl., stat., $a^H_o \neq a^H_{o'}$
						5,9		
17a$^{+\cdot}$	B_2Ph	D	t-Bu	9,0	1,6 (N-D)	5,0	9,0	stat., CF_3COOD, $a^H_o \neq a^H_{o'}$
						5,9		
18$^{+\cdot}$	B_2Ph	Me	Me	10,6	11,5 (N-CH_3, 6H)	5,3	8,5	fl.
				11,24	12,44 (N-CH_3, 6H)	5,35	8,18	Latta u. Taft [17)]

Fortsetzung Tab. 3:

Radikal	Ar[a)]	R^1	R^2	a^N/G	a^R/Gauss R^1, R^2	R_o, R'_o	R_p	Bemerkungen
19$^+$	B_2Ph	Me	i-Pr	10,7	11,4 ($N\text{-}C\underline{H}_3$)	5,3	8,4	fl.
					2,0 ($N\text{-}C\underline{H}Me_2$)			
6$^+$	B_2Ph	i-Pr	i-Pr	11,1	1,6 ($N\text{-}C\underline{H}Me_2$, 2H)	5,0	8,3	fl.
20$^+$	B_2Ph	Me	t-Bu	11,8	13,3 ($N\text{-}C\underline{H}_3$)	4,9	7,5	fl.
21$^+$	B_2Ph	Et	t-Bu	11,5	14,3 ($N\text{-}C\underline{H}HMe$)	5,0	7,3	fl.
7$^+$	Ph	i-Pr	t-Bu					h)
8$^+$	B_2Ph	i-Pr	t-Bu	13,3	5,3 ($N\text{-}C\underline{H}Me_2$)	4,3	6,6	fl.
9$^+$	Ph	$CMe_2\text{-}(CH_2)_3\text{-}Me_2C$						h)
10$^+$	Ph-d_4	$CMe_2\text{-}(CH_2)_3\text{-}Me_2C$						h)
11$^+$	B_2Ph	$CMe_2\text{-}(CH_2)_3\text{-}Me_2C$		14,2	0,9 (γ-H, 4H)	3,9	5,7	fl.
2$^+$	Ph	t-Bu	t-Bu	19,60	0,40 ($N\text{-}C(C\underline{H}_3)_3$, 18H)			fl., g)
12$^+$	Ph-d_4	t-Bu	t-Bu	19,50				fl., f)
13$^+$	B_2Ph	t-Bu	t-Bu	18,45	0,35 ($N\text{-}C(C\underline{H}_3)_3$, 18H)	2,40	2,05	

a) Ph = Phenyl; B_2Ph = 3,5-Di-tert.-butylphenyl; Ph-d_4 = 2,3,4,5-Tetradeuterophenyl

b) fl. = im Durchfluß gemessen, Ox.-mittel: $(BrC_6H_4)_3NSbCl_6$ 25, LM: CH_2Cl_2
stat. = stationär gemessen, Ox.-mittel: $Pb(OAc)_4$, LM: CH_2Cl_2/CF_3COOH 9:1

c) zusätzliche Kopplung a^H_m = 1,52 G

d) zusätzliche Kopplung a^H_m = 0,90 G

e) Kopplung der tert.-Butylprotonen

f) a^H und a^D nicht aufgelöst

g) a^H_{Aryl} aufgrund starker Überlappung nicht eindeutig zu ermitteln

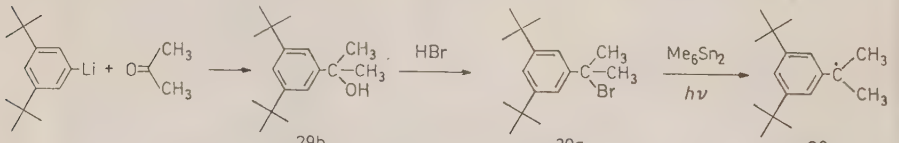
h) keine interpretierbaren ESR-Spektren erhalten, da auch bei schnellem Durchfluß Radikalgemisch, vermutlich mit Benzidinium-KRen, vergl. hierzu Lit.-zitat 164)

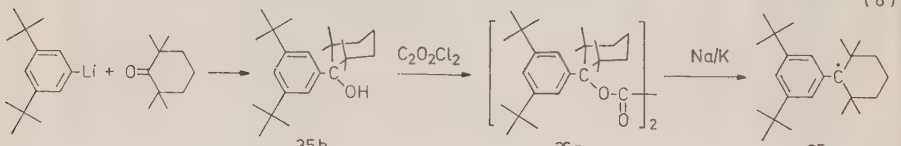
2.1.3. Vergleich der ESR-Daten von Anilinium-KRen mit denen entsprechend substituierter Benzyl-Radikale

Die ESR-Daten der untersuchten Anilinium-KRe werden im folgenden denen der entsprechend substituierten, isoelektronischen Benzyle gegenübergestellt. Während die Kopplungskonstanten der meisten dieser Benzyle bekannt sind, wurden die Radikale 29 und 35 für diese Arbeit hergestellt und ESR-spektroskopisch untersucht. Die Erzeugung von 35 gelingt durch reduktive Spaltung des entsprechenden Oxalsäurediesters 35a mit Na/K-Legierung, während 29 durch Bromabstraktion aus 29a mittels photolytisch erzeugter Trimethylstannylradikale hergestellt wurde. Folgende Kopplungskonstanten konnten ermittelt werden:

29: a^H_o = 4,60 G (2H); a^H_p = 5,40 G (1H); $a^H_{CH_3}$ = 16,15 G (6H)

35: a^H_o = 0,95 G (2H); a^H_p = 0,38 G (1H); $a^H_{CH_3}$ = 0,71 G (12H); $a^H_{CH_2}$ = 0,15 G (4H); a^C = 44,6 G (1C)





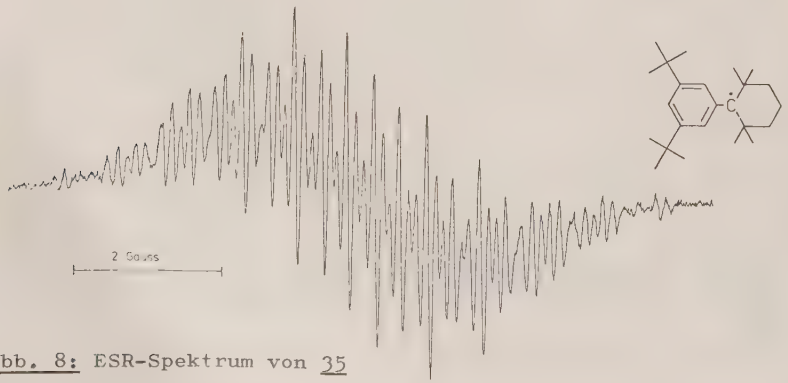
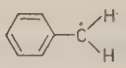
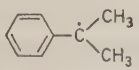
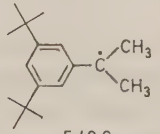


Abb. 8: ESR-Spektrum von 35

Der Verdrillungsgrad von Benzylen konnte anhand der para-H-Kopplungskonstanten durch Vergleich mit nach INDO-Rechnungen[43] erhaltenen Werten ermittelt werden [2]. Wie der Vergleich der Kopplungskonstanten der Benzyle 37 [44], 38 [45] und 29 zeigt, ist die Größe von a_p^H von der Art der Substituenten am exocyclischen C-Atom, bzw. am Phenylring, abhängig. Beim Übergang von 37 nach 38 findet man einen Rückgang von a_p^H um ca. 0,5 G, da die Spindichteverteilung in 38 durch C-H-Hyperkonjugation mit den σ-Bindungen der Methylgruppen beeinflußt wird.

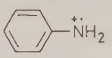


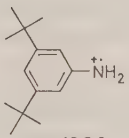


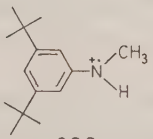


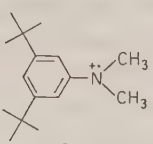
a_p^H:	6,17 G	5,67 G	5,40 G
	37	38	29

Im Falle von Anilinium-KRen wirkt sich die Substitution, sowohl durch tert.-Butylgruppen in den meta-Positionen des Phenylrings als auch durch Methylgruppen am Stickstoff, deutlicher als bei den Benzylen auf die Kopplungskonstanten dieser Radikale aus, da in KRen, wie bereits in Abschnitt 1. angedeutet, sehr viel stärkere Hyperkonjugation auftritt [46][47]. Der Vergleich der ESR-Daten von $39^{+\cdot}$ und $14^{+\cdot}$, bzw. $14^{+\cdot}$, $15^{+\cdot}$ und $18^{+\cdot}$ verdeutlicht den starken Einfluß, den Hyperkonjugationseffekte auf die Größe der Kopplungskonstanten der para-H-Atome und des Stickstoffs ausüben.





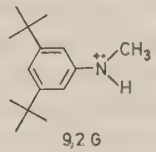


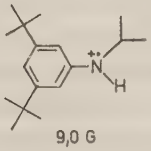


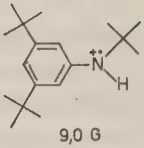
a_p^H:	9,58 G	10,3 G	9,2 G	8,5 G
a^N:	7,68 G	7,1 G	8,8 G	10,6 G
	$39^{+\cdot}$	$14^{+\cdot}$	$15^{+\cdot}$	$18^{+\cdot}$

Demgegenüber werden a_p^H und a^N von Arylaminium-KRen nur geringfügig beeinflußt, wenn bei konstanter Anzahl der Alkylsubstituenten am Stickstoff Größe und Verzweigungsgrad dieser Grup-

pen geändert werden und sterische Wechselwirkungen vernachlässigt werden können.





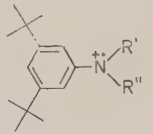


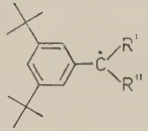
a_p^H:	9,2 G	9,0 G	9,0 G
a^N:	8,8 G	9,0 G	9,0 G
	15$^+$	16$^+$	17$^+$

Im folgenden werden die Auswirkungen voluminöser-N-Alkylgruppen auf die Kopplungskonstanten der Anilinium-KRe untersucht. Wir vergleichen dazu die ESR-Daten der Kationradikale mit denen der entsprechend substituierten Benzyle. Um den oben beschriebenen Einfluß von N-Alkylsubstituenten auf die Spindichteverteilung der KRe zu berücksichtigen, der bei Abwesenheit sterischer Effekte für unterschiedliche Alkylgruppen praktisch konstant ist, verwenden wir daher bei diesem Vergleich die N,N-Dialkyl-Verbindungen als Basisverbindungen. Die beobachteten Änderungen der ESR-Daten, speziell von a_p^H, können dann auf eine Verdrillung der Anilinium-KRe, bzw. der Benzylradikale infolge sterischer Hinderung durch die voluminösen Alkylsubstituenten zurückgeführt werden. In Tab. 4 sind a_p^H und a^N der Anilinium-KRe, bzw. a_p^H und, soweit bekannt, die ^{13}C-Kopplungskonstanten des exocyclischen π-Zentrums einander gegenübergestellt. Zusätzlich wird der prozentuale Unterschied $\Delta\%a^X$ der Kopplungskonstanten a_p^H, bzw. a^N, bezogen auf die entsprechenden Werte der Dimethylverbindungen 18$^+$, bzw. 29 angegeben

Die in Tab. 4 angegebenen Verdrillungswinkel der Benzylradikale wurden durch Vergleich von a_p^H mit Werten, die aus INDO-Rechnungen für das verdrillte Benzyl [43] erhalten wurden, ermittelt [2]. Rechnungen für das verdrillte Anilinium-KR wurden bisher nicht durchgeführt. Die in der Tabelle angegebenen Verdrillungswinkel wurden unter der Annahme erhalten, daß Verdrillung bei Kationradikalen zu gleichen prozentualen Abnahmen von a_p^H führt wie bei Benzyl-Radikalen. Abb. 9 zeigt den Zusammenhang von $\Delta\%a_p^H$ und Verdrillungswinkel φ, wie er mit den von Pople berechneten Kopplungskonstanten des verdrillten Benzyls erhalten wird.

Tab. 4: Vergleich der ESR-Daten von Anilinium-KRen mit denen von entsprechend substituierten Benzylen





R'	R''	Radikal	a^N/G	$\Delta\%a^N$ a)	a_p^H/G	$\Delta\%a_p^H$ a)	φ/Grd b)	Radikal	a_p^H/G	$\Delta\%a_p^H$ c)	a_α^C	φ/Grd d)	Lit.
H	H	14$^+$	7,1	-33	10,3	+21		27			25,3	0	3)
H	t-Bu	17$^+$	9,0	-15	9,0	+6		28	5,75	+6	-	10	2)
Me	Me	18$^+$	10,6	±0	8,5	±0	0	29	5,40	±0	-	0	e)
Me	i-Pr	19$^+$	10,7	+1	8,4	-2	0-10	30	4,9 f)	-10		10-25	2)
i-Pr	i-Pr	6$^+$	11,1	+5	8,3	-2	0-10	31	4,87	-10	28,0	10-25	2)
Me	t-Bu	20$^+$	11,8	+	7,5	-12	20	32	4,4 g)	-18	-	10-25	2)
Et	t-Bu	21$^+$	11,5	+8	7,8	-8	20	33	5,03	-7	-	10-25	2)
i-Pr	t-Bu	8$^+$	13,3	+25	6,6	-22	30	34	2,18	-60	38,2	55	2)
CMe_2-$(CH_2)_3$-Me_2C		11$^+$	14,2	+34	5,7	-33	40	35	0,38	-93	44,6	90	e)
t-Bu	t-Bu	13$^+$	18,45	+74	2,05	-76	65	36	0,31	-94	44,7	90	2)3)

a) prozentualer Unterschied zu a^N, bzw. a_p^H von 18$^+$

b) abgeschätzt durch Vergleich von $\Delta\%a_p^H$ der Anilinium-KR mit entsprechenden Werten von Benzylen nach INDO-Rechnungen[43], vergl. S.22

c) prozentualer Unterschied zu a_p^H von 29

d) ermittelt durch Vergleich von a_p^H mit Werten aus INDO-Rechnungen [43] für das verdrillte Benzylradikal, vergl. Lit.-zitat 2)

e) diese Arbeit f) ±0.9 G, siehe Lit.-zitat 3) g) ±0.4 G, siehe Lit.-zitat 3)

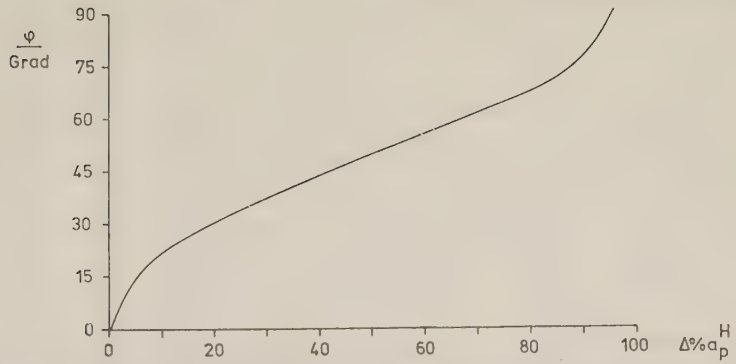
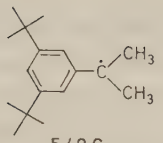


Abb. 9 Zusammenhang der prozentualen Abnahme von a_p^H des verdrillten Benzylradikals mit dem Verdrillungswinkel nach INDO-Rechnungen [43]

2.1.4. Diskussion der ESR-Daten, Konformation der Anilinium-KRe

Wie aus Tab. 4 zu ersehen ist, führt wachsende sterische Hinderung bei den Anilinium-KRen erwartungsgemäß zu kleineren Werten von a_p^H sowie zu größeren Werten von a^N, da infolge der Verdrillung um die N-Aryl-Bindungsachse die Voraussetzungen zur π-π-Delokalisierung verschlechtert werden. Der Vergleich der ESR-Daten der KRe mit denen der entsprechend substituierten Benzylradikale zeigt, daß sterische Hinderung durch voluminöse Alkylgruppen am exocyclischen π-Zentrum die Kopplungskonstanten a_p^H und a^N der Anilinium-KRe in geringerem Maße beeinflußt als a_p^H und $a_{C_\alpha}^C$ der entsprechend substituierten Benzylradikale, wenn die Daten der ebenen Verbindungen $18^{\dot{+}}$, bzw. 29 als Bezugspunkte angenommen werden.

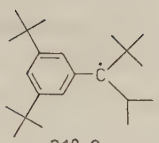
Während a_p^H des Benzylradikals 36, für das vollständige Verdrillung nachgewiesen werden konnte [1], 0,31 G beträgt, d.h. 6 % der entsprechenden Kopplungskonstanten der Basisverbindung 29, findet man für das mit 36 isoelektronische Anilinium-KR $13^{\dot{+}}$ a_p^H = 2,05 G, d.h. 24 % des Wertes des ebenen Vergleichsradikals $18^{\dot{+}}$; $13^{\dot{+}}$ ist offenbar erheblich schwächer verdrillt als 36.



a_p^H: 5,40 G

a_p^H: 100 %

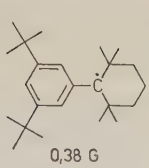
29



2,18 G

40 %

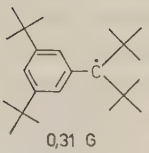
34



0,38 G

7%

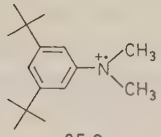
35



0,31 G

6 %

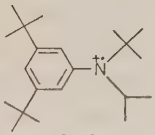
36



a_p^H: 8,5 G

a_p^H: 100%

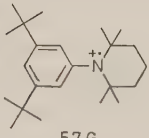
18^+



6,6 G

78%

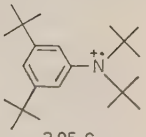
8^+



5,7 G

67%

11^+



2,05 G

24%

13^+

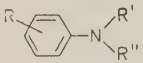
Noch deutlicher wird die unterschiedliche Auswirkung von voluminösen Alkylsubstituenten am exocyclischen π-Zentrum im Falle der KRe 11^+ und 8^+, bzw. ihrer Benzylanaloga 35 und 34. Der Prozentwert von a_p^H des KRs 11^+ beträgt 67 % gegenüber nur 7 % für a_p^H von 35; die entsprechenden Werte für 8^+ und 34 sind 78 % bzw. 40 %. Während für 35 aufgrund des kleinen Wertes für a_p^H sowie der Kopplungskonstante des exocyclischen π-Zentrums a^C= 44,6 G eine vollständige - oder zumindest nahezu vollständige - Verdrillung gefordert werden muß (vergl. die entsprechenden Kopplungskonstanten von 0,31 G bzw. 44,7 G für das um 90° verdrillte Benzyl-Radikal [36]), ist 11^+ nur schwach verdrillt.

Dieses Ergebnis ist überraschend, da C-N-Bindungsabstände ausnahmslos kürzer sind als entsprechende C-C-Abstände [6]. Wegen der daraus resultierenden Annäherung der sich behindernden Gruppen sollte relativ zu den Benzylen eine stärkere oder zumindest gleichstarke Verdrillung zu erwarten sein.

Dieser Befund veranlaßte uns, die Konformation der diamagnetischen Grundkörper anhand ihrer ^{1}H- und ^{13}C-NMR-, sowie ihrer

UV-Spektren zu überprüfen. Diese Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt beschrieben. Es wird gefunden, daß Aniline mit voluminösen N-Alkylsubstituenten stark um die N-Aryl-Bindungsachse verdrillt sind. Die ermittelten Verdrillungswinkel sind in Tab. 5 aufgeführt; sie sind in allen Fällen wesentlich größer als die der entsprechenden KRe.

Tab. 5: Verdrillungswinkel in sterisch gehinderten Anilinen



Verbindung	R'	R''	φ/Grad
6	i-Pr	i-Pr	48°
20	Me	t-Bu	64°
21	Et	t-Bu	66°
8	i-Pr	t-Bu	75°
11	CMe_2-(CH_2)$_3$-Me_2C		77°
13	t-Bu	t-Bu	79°

Durch Vergleich der KRe mit den diamagnetischen Grundkörpern, bzw. mit den entsprechend substituierten Benzylradikalen, werden die folgenden, unerwarteten Ergebnisse erhalten:

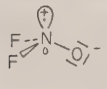
1) Wie bereits erwähnt, wird ein drastischer Unterschied für die Effekte voluminöser Alkylsubstituenten auf die para-H-Kopplungskonstanten der KRe $11^{+\cdot}$ und $8^{+\cdot}$ gegenüber denen der Benzyle 35 und 34 gefunden.

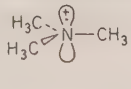
2) Für die Anilinium-KRe $11^{+\cdot}$ und $13^{+\cdot}$ werden unterschiedliche Werte für a_p^H und a^N gefunden, die auf eine unterschiedliche Verdrillung in diesen Radikalen hinweisen. Demgegenüber werden für die entsprechenden Aniline 11 und 13, bzw. für die

Benzyle 35 und 36 praktisch identische Konformationen gefunden.

r ortho-alkyl-substituierte N,N-Dimethylaniline wird zur Verngerung der sterischen Wechselwirkungen zusätzlich zur Verillung eine Änderung der Geometrie am Stickstoff diskutiert. rch eine gegenüber N,N-Dimethylanilin stärker tetraedrische ordnung der Methylgruppen wird der Raumbedarf der Dialkylinogruppe infolge des kleineren Me-N-Me-Bindungswinkels verngert (Me-N-Me = 116° für N,N-Dimethylanilin [48]). Eine formation der Bindungswinkel am Stickstoff kann jedoch nicht r Erklärung der relativ schwachen Verdrillung in den sterisch hinderten Anilinium-KRen ohne ortho-Substituenten herangezon werden, da ein kleinerer C_{Alk}-N-C_{Alk}-Bindungswinkel infolge r dadurch verursachten gegenseitigen Annäherung der voluminön Alkylgruppen energetisch ungünstig wäre. Zudem sollte eine n sp^2-abweichende Hybridisierung am Stickstoff zu einer utlich größeren Stickstoffkopplung führen (für ein ungepaarts Elektron im N-2s-Orbital ist a^N = 550 G zu erwarten [49]), r ein $2sp^3$-Orbital entsprechend 25 % s-Anteil a^N = 138 G. *)

Für das mit dem pyramidalen $\dot{C}F_3$ [50] isoelektronische Radikal 40 wurde eine Stickstoff-Kopplungskonstante a^N = 93,3 G gefunden [51]. Untersuchungen an bicyclischen Brückenkopf-Aminium-KRen [23] haben allerdings gezeigt, daß a^N auch in diesen Systemen nur geringfügig beeinfluß wird. So ist a^N des KRs von 1-Azabicyclo-[2.2.1.]-heptan $41^{\pm}$ nur um ca. 10 G größer als beim ebenen Trimethylaminium-KR $44^{\pm}$ [52], bei den weniger gespannten Verbindungen $42^{\pm}$ und $43^{\pm}$ sind die Unterschiede noch kleiner.

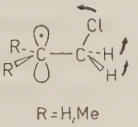




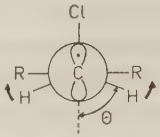
a^N:	93,3 G	30,2 G	25,1 G	21,6 G	20,6 G
	40	$41^{\pm}$	$42^{\pm}$	$43^{\pm}$	$44^{\pm}$

Dieses Konzept, unerwartete Kopplungskonstanten durch eine Verzerrung der Geometrie am spintragenden Atom zu erklären, wird von Lloyd und Wood zur Deutung unerwarteter Kopplungskonstanten von β-Chloralkylradikalen angewendet. Für Radikale von Typ 45 mit ungewöhnlich großen Kopplungskonstanten für das Chloratom sowie ungewöhnlich kleinen Kopplungskonstanten der β-H-Atome wird eine Konformation 45a diskutiert, in der sich das ungepaarte Elektron in einem σ-Orbital befindet [53].

45a



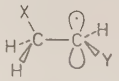
45



45b

In einer alternativen Deutung der Kopplungskonstanten von 45 (sowie einer Reihe von weiteren Alkylradikalen mit β-Heteroatomen [54)55]) wird eine Verzerrung am dem Spinzentrum benachbarten C-Atom als Konsequenz verstärkter π-σ-Wechselwirkungen in 45 diskutiert (wegen der gegenüber C-H- oder C-C-σ-Bindungen angehobenen Energie der C-Cl-Bindung sind infolge der relativ kleinen Energielücke zwischen diesem σ-Orbital und dem spintragenden 2p-Orbital besonders starke π-σ-Wechselwirkungen zu erwarten).

Es wird eine Konformation gefordert, bei der der Heterosubstituent in Richtung des spintragenden Orbitals, die Protonen an C_β in Richtung der Knotenebene dieses Orbitals verschoben werden (vergl. 45b). Während im Falle von 45 verstärkte π-σ-Wechselwirkung mit dem bindenden C-Cl-σ-Orbital gefordert wird, kann eine entsprechende Verzerrung für Radikale 46 mit +M-Sub-

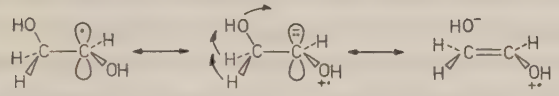


X: - I
Y: + M

z.B. OH, OMe

46

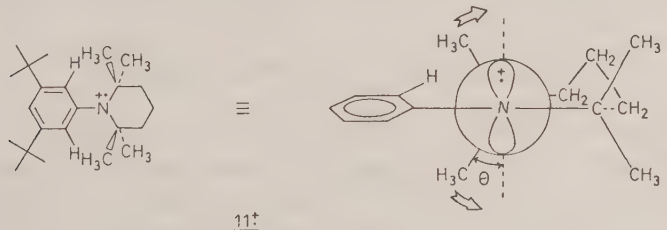
stituenten Y und -I-Substituenten X durch starke Wechselwirkung mit dem antibindenden C-X-σ^*-Orbital erklärt werden [56]: durch +M-Substituenten X erhält das Radikalzentrum an C_α carbanionischen Charakter; die Wechselwirkung mit C-X-σ^* wird verstärkt, wenn die Energie dieses Orbitals durch elektronegative -I-Substituenten abgesenkt wird (vergl. Resonanzstrukturen 46a - 46c mit X = Y = OH)



46a 46b 46c

In sterisch gehinderten Anilinium-KRen sind, wie bereits in Abschnitt 1. erläutert, optimale Voraussetzungen für π-σ-Delokalisierung gegeben, da durch Absenkung der Energie des spintragenden p-Orbitals die Energielücke zwischen den wechselwirkenden π- und σ-Orbitalen verkleinert wird. Die ungewöhnlichen Kopplungskonstanten dieser Verbindungen lassen sich verstehen, wenn analog dem oben gesagten eine Verzerrung der Geometrie an den dem Stickstoff benachbarten C-Atomen in Betracht gezogen wird.

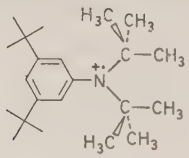
Im Falle des Anilinium-KRs 11$^+$ werden besonders starke Unterschiede der Spindichteverteilung gegenüber dem entsprechenden, isoelektronischen Benzylradikal 35 gefunden (vergl. S.25). Dies kann erklärt werden durch Fixierung einer Geometrie von 11$^+$, in der maximale C-C-Hyperkonjugation mit den Orbitalen der CH_3-C_2- und CH_3-C_6-σ-Bindungen der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Gruppe möglich ist.



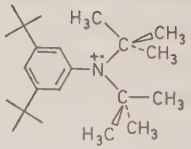
11$^+$

Wie aus der Newman-Projektion von $\underline{11}^{+\cdot}$ zu ersehen ist, hat der Diederwinkel Θ zwischen dem 2p-Orbital am N und den betrachteten σ-Bindungsorbitalen zunächst einen Wert von 30°. Starke π-σ-Wechselwirkungen könnten die Geometrie dieses Moleküls dahingehend verändern, daß die Methylgruppen des Tetramethylpiperidins in Richtung des 2p-Orbitals des ungepaarten Elektrons verschoben werden, wodurch die sterischen Wechselwirkungen dieser Gruppen mit den ortho-H-Atomen des Benzolrests verringert werden. Begünstigt wird diese Verzerrung durch einen Gewinn an π-π-Delokalisierungsenergie infolge Konjugation des ungepaarten Elektrons mit dem π-System am Phenylring, der aus der gegenüber dem Anilin 11, bzw. dem Benzyl-Radikal 35 geringeren Verdrillung in $\underline{11}^{+\cdot}$ resultiert.

Bei $\underline{13}^{+\cdot}$, bzw. 36 ist der unterschiedliche Effekt, den voluminöse Alkylgruppen auf die Konformation dieser Radikale ausüben, weniger deutlich als bei $\underline{11}^{+\cdot}$, bzw. 35. Die Kopplungskonstanten a_p^H und a^N von $\underline{11}^{+\cdot}$ und $\underline{13}^{+\cdot}$ weisen auf eine stärkere Verdrillung in $\underline{13}^{+\cdot}$ hin, während für die entsprechenden Aniline 11 und 13, sowie für die isoelektronischen Benzyl-Radikale 35 und 36 praktisch identische Konformationen gefunden werden (vergl. Übersicht auf S.25 und Tab.4, S.23) Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß eine Vorzugskonformation I, in der vier $C\text{-}CH_3$-σ-Bindungen der N-tert.-Butylgruppen wie in $\underline{11}^{+\cdot}$ angeordnet sind, für $\underline{13}^{+\cdot}$ nicht eingestellt werden kann, da das Molekül wegen der sterischen Wechselwirkungen der in der Knotenebene des N-2p-Orbitals liegenden Methylgruppen äußerst stark gespannt wäre.



I

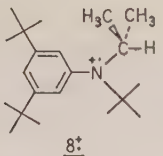


II

$\underline{13}^{+\cdot}$

Diese Spannung ist weitgehend aufgehoben in Konformation II, die ebenfalls günstige Voraussetzungen für π-σ-Delokalisierung bietet, bei der jedoch als Folge der sterischen Wechselwirkung der in der Knotenebene des N-2p-Orbitals liegenden Methylgruppe mit den ortho-H-Atomen des Phenylrings eine starke Verdrillung um die N-Aryl-Bindungsachse zu erwarten ist.

Der gegenüber dem entsprechenden Benzylradikal 36 dennoch geringere Effekt der tert.-Butylgruppen auf die Spindichteverteilung in $13^{+\cdot}$, der in der geringeren prozentualen Abnahme von a_p^H gegenüber den entsprechenden Kopplungen der ebenen Vergleichsradikale $18^{+\cdot}$ bzw. 29 zum Ausdruck kommt, kann auf eine Deformation der Bindungswinkel in den N-tert.-Butylgruppen von $18^{+\cdot}$ zurückgeführt werden. Der Raumbedarf von tert.-Butylgruppen in Anilinium-KRen ist offenbar geringer als in den Benzylradikalen. Wird in $13^{+\cdot}$ eine der N-tert.-Butylgruppen gegen iso-Propyl ausgetauscht, gelangt man zum KR $8^{+\cdot}$. Der Vergleich mit dem isoelektronischen Benzyl 34 zeigt einen Unterschied in der Größe der para-H-Kopplungskonstanten, der größer ist als im Falle von $13^{+\cdot}$, jedoch kleiner als bei den cyclischen Verbindungen $11^{+\cdot}$, bzw. $35^{+\cdot}$ (s. Übersicht auf S.25). Dies kann zwanglos durch eine Vorzugskonformation von $8^{+\cdot}$ erklärt werden, bei der optimale π-σ-Wechselwirkung



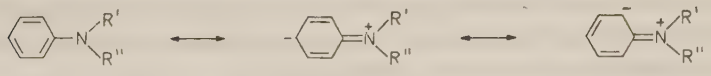
$8^{+\cdot}$

mit einer der N-Alkylgruppen, der iso-Propylgruppe, möglich ist.

2.1.5. Konformation der Aniline

Wird in Anilinen durch Verdrillung um die N-Aryl-Bindungsachse die Konjugation des Elektronenpaars am Stickstoff mit dem π-System des Phenylrings gestört, so resultiert aus dem geringeren Anteil von Resonanzstrukturen 47b an der Gesamtstruktur eine

Verringerung der π-Elektronendichte am para-C-Atom gegenüber dem ungehinderten Anilin, die in den chemischen Verschiebungen



47a 47b 47c
zwei Formen

der ^{1}H- und ^{13}C-Kerne zum Ausdruck kommen sollte.

Weitere Hinweise auf den Verdrillungsgrad von Anilinen können aus ihren UV-Spektren erhalten werden, da Lage und Intensität bestimmter Banden eine starke Abhängigkeit vom Ausmaß der mesomeren Wechselwirkung zwischen Substituent und Phenylring zeigen [33)57)-59)].

Es wurden daher die ^{13}C-NMR-, ^{1}H-NMR- und UV-Spektren der sterisch gehinderten Aniline aufgenommen, um Informationen über die Konformation der Aniline zu erhalten.

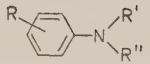
^{13}C-NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome von sterisch gehinderten Anilinen sind in Tab. 6 angegeben. Die kompletten Datensätze der untersuchten Aniline werden in Abschnitt 6. aufgeführt.

Die Zuordnung der Verschiebungen zu den einzelnen Kernen ergibt sich bei den 3,5-di-tert.-butylsubstituierten Anilinen zweifelsfrei aus den ^{1}H-off resonance-entkoppelten Spektren, im Falle von 2 und 9 gestattet der Vergleich mit den Spektren der deuterierten Derivate 12 und 10 eine eindeutige Zuordnung.

Die Korrelationsdiagramme für die Aniline mit Ar = Phenyl und Ar = 3,5-Di-tert.-butylphenyl, in die auch ebene Vergleichsverbindungen aufgenommen sind, zeigen deutlich den Einfluß der

Tab. 6: ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten von Anilinen [a]



Verbindung	Ar[b]	R'	R''	$\delta_{C,TMS}$/ppm C_1	C_2	C_3	C_4	$\delta_{C,korr.}$[c] ppm	$\delta_{H_p,TMS}$ ppm
7	Ph	i-Pr	t-Bu	145,4	133,8	127,5	124,9		7,19
9	Ph	CMe_2-$(CH_2)_3$-Me_2C		146,7	134,1	127,4	125,4		7,26
2	Ph	t-Bu	t-Bu	149,5	134,3	127,1	125,1		7,19
10	Ph-d_4	CMe_2-$(CH_2)_3$-Me_2C		146,6	134,0	-	-		-
12	Ph-d_4	t-Bu	t-Bu	149,3	134,2	-	-		-
18	B_2Ph	Me	Me	150,3	107,7	151,3	111,8	-39,5	6,91
6	B_2Ph	i-Pr	i-Pr	147,0	115,1	150,2	113,3	-36,9	6,95
20	B_2Ph	Me	t-Bu	149,9	122,3	149,9	118,2	-31,8	7,21
21	B_2Ph	Et	t-Bu	147,2	124,1	149,8	118,2	-31,6	7,21
8	B_2Ph	i-Pr	t-Bu	144,3	128,1	149,4	118,1	-31,3	7,23
11	B_2Ph	CMe_2-$(CH_2)_3$-Me_2C		145,6	128,3	149,4	118,4	-31,0	7,25
13	B_2Ph	t-Bu	t-Bu	148,4	128,6	149,0	118,0	-31,0	7,21

a) gemessen in $CDCl_3$, ca. 50-250 mg/ml

b) Ph = Phenyl; Ph-d_4 = 2,3,4,5-Tetradeuterophenyl; B_2Ph = 3,5-Di-tert.-butylphenyl

c) $\delta_{C,korr.} = \delta_{C,para} - \delta_{C,meta}$

sterischen Hinderung durch voluminöse N-Alkylgruppen auf die Verschiebungen der Ring-C-Atome (s. Abb. 9 und 10).

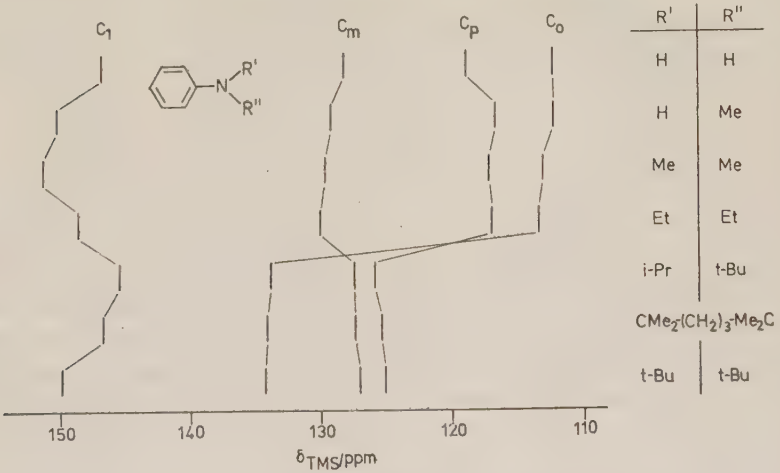


Abb. 9: Korrelationsdiagramm der ^{13}C-NMR-Verschiebungen von Anilinen

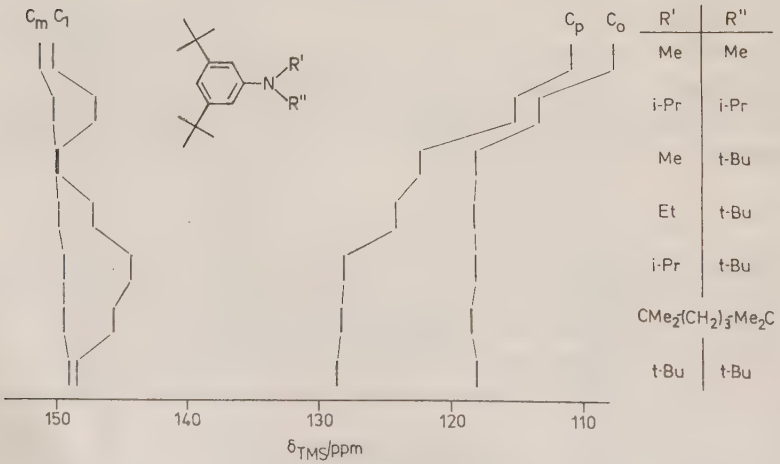


Abb. 10: Korrelationsdiagramm der ^{13}C-NMR-Verschiebungen von 3,5-Di-tert.-butylanilinen

^{1}H-NMR-Spektren

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ aufgenommen; die Verschiebungen der para-H-Atome sind in Tab. 6 (S. 33) mit aufgeführt, sie zeigen die erwartete Verschiebung zu tiefem Feld, wenn die Konjugation des Elektronenpaars am Stickstoff durch voluminöse Alkylgruppen gestört wird. Die Effekte sind jedoch infolge des gegenüber ^{13}C-NMR etwa 25mal kleineren Bereiches der ^{1}H-Verschiebungen erheblich geringer als bei den para-^{13}C-Verschiebungen.

UV-Spektren:

In den UV-Spektren einfacher Aniline findet man Absorptionsbanden im nahen UV bei ca. 300, bzw. 250 nm, die von Klevens und Platt als D-, bzw. C-Banden bezeichnet werden [58]. Wird in den Anilinen die Konjugation durch Verdrillung gestört, verringern sich die Intensitäten dieser Banden mit wachsender Hinderung kontinuierlich, während ihre Lage nur wenig beeinflußt wird.

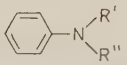
Der Verdrillungsgrad ortho-substituierter N,N-Dimethylaniline läßt sich nach Wepster [33] anhand der Intensitäten der C-Banden nach Beziehung (10) abschätzen; während man für N,N-Dimethylanilin $\varepsilon = 15500$ findet, nimmt dieser Wert mit zunehmender sterischer Hinderung durch ortho-Substitution stark ab (vergl. Tab. 7).

$$\cos^2\varphi = \varepsilon/\varepsilon_o = \varepsilon/15500 \qquad (10)$$

Es wurden daher die UV-Spektren der Aniline 2, 7 und 9 aufgenommen und die Intensität der C-Banden bestimmt. Da diese Banden stark mit den benachbarten überlappen, sind sie nur als Schultern erkennbar. Eine ungefähre Separierung der einzelnen Absorptionen ist jedoch durch graphische Extrapolation der Kurvenform der überlappenden Banden möglich. Die erhaltenen Extinktionswerte sind, zusammen mit den Daten von Vergleichssubstanzen, in Tab. 7 aufgeführt.

Für Dialkylaniline mit sterisch wenig anspruchsvollen Alkylsubstituenten (48, 49, 50) erhält man ε-Werte im Bereich von 12000-

Tab. 7: UV-Daten von ebenen und verdrillten Anilinen



Verbindung	R'	R''	C-Bande ε (λ/nm)	D-Bande ε (λ/nm)	Lit.	φ b)
39	H	H	10000(231)	1480(279)	33)	
48	Me	Me	15500(254)	1780(296)	33)	
49	Et	Et	16200(260)	2250(303)	60)	
50	n-Bu	n-Bu	12900(260)	1900(305)	34)	
51	i-Pr	i-Pr	6760(243)	a)	34)	48°
52	Me	t-Bu	2820(240)	a)	34)	64°
53	Et	t-Bu	2400(238)	a)	34)	66°
7	i-Pr	t-Bu	1050(240)	1800(274)	c)	75°
9	CMe_2-$(CH_2)_3$-Me_2C		790(237)	1140(283)	c)	77°
2	t-Bu	t-Bu	500(245)	670(275)	c)	79°

a) kein Maximum

b) berechnet nach Gl. (10), $\varphi = \arccos(\varepsilon/\varepsilon_o)^{1/2}$, ε_o = 15000

c) diese Arbeit

16000, während bereits beim schwach gehinderten Di-iso-propylanilin 51 ein deutlicher Abfall auf ε = 6760 zu beobachten ist. Anhand von Gl. (10) ergeben sich für die Aniline 7, 9 und 2 Verdrillungswinkel von ca. 75°, 77° und 79°, wenn man für die hypothetischen planaren Aniline mit diesen Alkylsubstituenten ε_o = 15000 annimmt. Die Wahl anderer Werte für ε_o beeinflußt die Größe der so berechneten Verdrillungswinkel nur wenig; wie leicht anhand von Gl. (10) nachgeprüft werden kann, ergeben sich für 7, 9 und 2 mit ε_o = 12000, bzw. ε_o = 18000 Verdrillungswinkel, die nur um $\pm 2°$ von den in Tab. 7 angegebenen Werten abweichen. Für die weniger gehinderten Aniline 51 - 53 werden die Abweichungen größer (ca. $\pm 5°$ bei 51), liegen aber noch innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die ungenügende Genauigkeit, mit der ε ermittelt werden kann, gegeben sind.

Während bei Benzochinuclidin 54, in dem π-π-Delokalisierung wegen der Orthogonalität von freiem Elektronenpaar am Stickstoff und π-System des Phenylrings nicht möglich ist, die UV-Spektren der Neutralverbindung und des entsprechenden Kations 54^{+}-H praktisch identisch sind (die gefundenen Absorptionen entsprechen fast vollständig denen von Tetralin), führt Säurezusatz zu

54

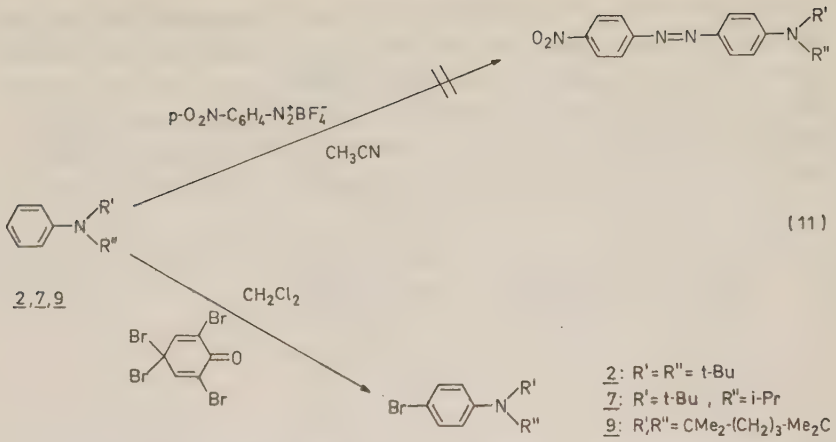
54^{+}-H

einer ethanolischen Lösung von 2, 7 oder 9 zu einer deutlichen Änderung der Absorptionen dieser Verbindungen. Bei Aufnahme der Spektren in einem Gemisch EtOH/0.1nHCl 50:50 werden strukturierte Banden bei ca. 260 nm mit Extinktionswerten von ca. 250 beobachtet, die der symmetrieverbotenen π-π^{*}-Bande des Benzols [60] bei 254 nm entsprechen. Dieser Befund ist im Einklang mit den für diese Verbindungen gefundenen Verdrillungswinkeln von deutlich weniger als 90°.

Reaktivität

Die Auswirkung der Verdrillung von Anilinen auf die Reaktivität dieser Verbindungen ist ausführlich untersucht worden [33) 61)]. Es konnte z.B. gezeigt werden, daß Benzochinuclidin oder ortho-tert.-Butyl-N,N-dimethylanilin nicht mit para-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat zu den entsprechenden Diazoniumsalzen kuppeln [61) 65)]. Für die Aniline 2, 7 und 9 konnte das gleiche Verhalten nachgewiesen werden.

Ein elektrophiler Angriff auf die para-Position gelingt jedoch bei der Umsetzung mit 2,4,4,6-Tetrabromcyclohexadien-2,5-on-1, man erhält in allen Fällen die entsprechenden p-Bromaniline.



Diskussion

Während anhand der Extinktionskoeffizienten der C-Banden nach der Methode von Wepster [33] Verdrillungswinkel von sterisch gehinderten Anilinen berechnet werden können, ist eine quantitative Analyse der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Verschiebungen der para-ständigen Kerne schwierig, da diese Werte sowohl durch mesomere als auch durch induktive Effekte der Dialkylaminogruppen beeinflußt werden. Eine ungefähre Separierung dieser Effekte für $\delta_{C,para}$ kann nach einem Vorschlag von Maciel und Natterstad durch die Berechnung von "korrigierten" Verschiebungen $\delta_{C,korr.}=\delta_{C,para} - \delta_{C,meta}$ erreicht werden. (Die auf diese Weise für eine Reihe von monosubstituierten Benzolen erhaltenen Werte korrelieren gut mit den σ_R^o-Reaktivitätsparametern [64] der jeweiligen Substituenten und können somit als Maß für die π-Elektronendichte an C_{para} angenommen werden [62)63)66)].) $\delta_{C,korr.}$-Werte für die untersuchten 3,5-Di-tert.-butyl-N,N-dialkylaniline sind in Tab. 6 aufgeführt, sie zeigen die erwartete Abhängigkeit vom Grad der sterischen Hinderung. Wie die Gegenüberstellung der Werte von $\delta_{C,korr.}$ mit den UV-Daten der Aniline mit den gleichen N-Alkylsubstituenten zeigt (vergl. Abb. 12), besteht offenbar kein einfacher, linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen.

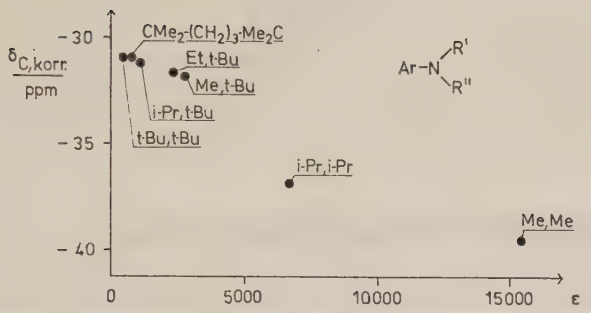
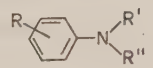


Abb. 12: Zusammenhang von $\delta_{C,korr} = \delta_{C,para} - \delta_{C,meta}$ und den Extinktionskoeffizienten der C-Banden von sterisch gehinderten Anilinen

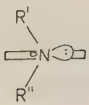
Sowohl die ^{13}C-NMR-Verschiebungen (s.Abb. 10 und 11, S.34) der meta- und para-C-Atome als auch die UV-Daten (s. Tab. 7, S. 36) ändern sich nur wenig, wenn gegenüber 7 und 8 mit



7, 8: R' = i-Pr, R'' = t-Bu
9, 11: R',R''= $CMe_2\text{-}(CH_2)_3\text{-}Me_2C$
2, 13: R' = R'' = t-Bu

R' = iso-Propyl und R'' = tert.-Butyl der Raumbedarf der N-Alkylsubstituenten weiter vergrößert wird (vergl. Daten von 9, 11 und 2, 13). Es kann daher angenommen werden, daß höhere Verdrillungswinkel als ca. 75 - 80° für N,N-Dialkylaniline nicht erreichbar sind. Die Abweichung vom maximalen Verdrillungswinkel kann durch eine pyramidale Struktur am Stickstoff erklärt werden (für N,N-Dimethylanilin konnte ein $CH_3\text{-}N\text{-}CH_3$-Bindungswinkel von 116° durch Elektronenbeugung nachgewiesen werden [48]). Bei einer Vorzugskonformation II ohne Möglichkeit zur Konjugation wird gegenüber I die sterische Hinderung durch R'' verringert, die durch R' dagegen vergrößert, so daß möglicherweise die Gesamtspannung in beiden Konformationen etwa gleich ist. In diesem Falle wäre I infolge partieller π-π-Delokalisierung energetisch günstiger als II (s.S. 40).

I



II

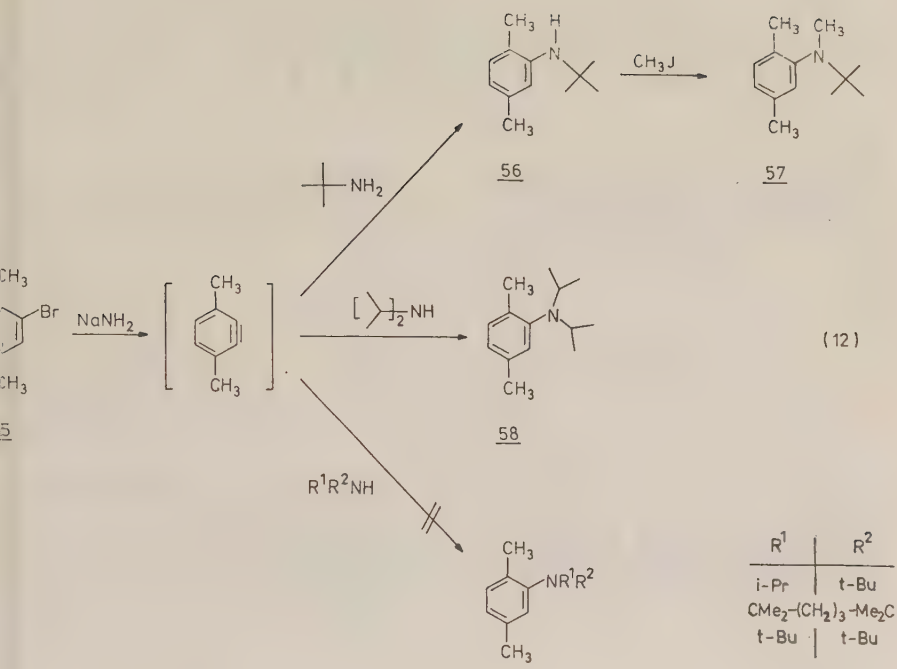
2.2. Ortho-substituierte Anilinium-Kationradikale

Im vorhergehenden Abschnitt konnte gezeigt werden, daß Aniline, bzw. Anilinium-KRe trotz starker sterischer Hinderung durch tertiäre Alkylgruppen am Stickstoff eine nur unvollständig verdrillte Konformation aufweisen (vergl. spektroskopische Daten der Aniline 11 und 13, bzw. deren KRe 11^{+} und 13^{+}), während die entsprechend substituierten, isoelektronischen Benzyle vollständig verdrillt sind ($\varphi=90^{o}$). Es sollten daher Verbindungen hergestellt werden, die neben voluminösen Substituenten am Stickstoff zusätzlich ortho-ständige Alkylgruppen am Phenylring tragen, um zu möglichst stark verdrillten Anilinium-KRen zu gelangen. Für eine Reihe von ortho-substituierten Dialkylanilinen konnte eine stark verdrillte Konformation nach verschiedenen Methoden nachgewiesen werden (s.Lit.-zitate 33),38),57)-59),61), 65)-70)). Die entsprechenden KRe sind bisher nicht beschrieben worden.

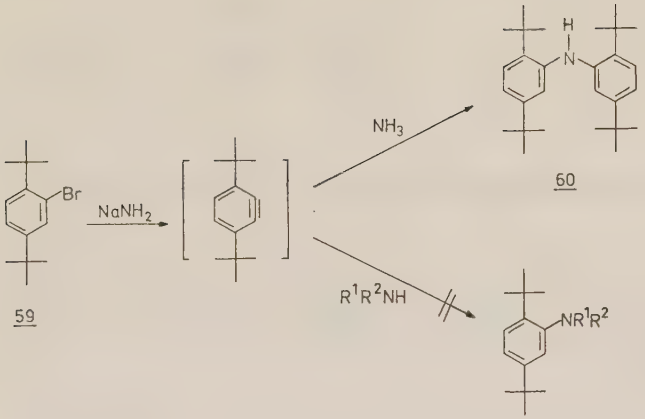
Es sollten deshalb sterisch gehinderte Aniline mit ortho-Alkylsubstituenten synthetisiert und zu den entsprechenden KRen oxidiert werden.

2.2.1. Synthese ortho-substituierter Aniline

Die Umsetzung von 2,5-Dimethylbrombenzol 55 [71] und 2,5-Di-tert.-butylbrombenzol 59 [72] mit Natriumamid in überschüssigem Amin sollte zu den entsprechenden ortho-substituierten Anilinen führen. Auf diese Weise konnten jedoch nur 56 und 58 durch Reaktion von 55 mit tert.-Butylamin, bzw. Di-iso-propylamin erhalten werden. 56 wurde durch Umsetzung mit Methyljodid in 57 überführt.



Die Umsetzung von 55 mit sterisch anspruchsvolleren Aminen führte nicht zum Erfolg. Im Falle von 59 ergab sowohl die Reaktion mit tert.-Butylamin oder Di-iso-propylamin wie auch mit stärker verzweigten Aminen nicht die gewünschten Produkte. Aus den Reaktionsmischungen dieser Umsetzungen konnte das Diphenylamin 60 isoliert werden.

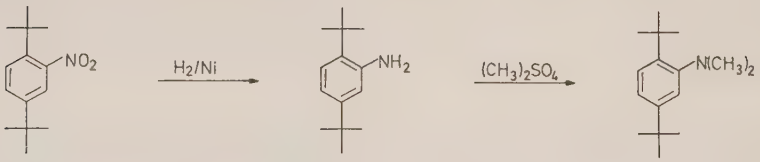


59 60

(13)

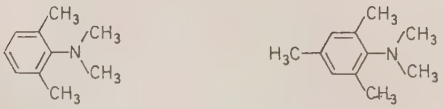
R^1	R^2
H	t-Bu
i-Pr	i-Pr
CMe_2-$(CH_2)_3$-Me_2C	
t-Bu	t-Bu

2,5-Di-tert.-butyl-N,N-dimethylanilin 63 konnte, ausgehend von der Nitroverbindung 61 durch katalytische Hydrierung und anschließende Alkylierung mit Dimethylsulfat erhalten werden [73].



61 62 63

Die 2,6-dimethylsubstituierten Aniline 64 und 65 wurden nach bekannten Verfahren hergestellt [74].



64 65

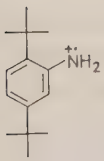
Die Konformationen der Verbindungen 57, 58 und 63 wurden anhand ihrer ^{13}C-NMR- und UV-Daten ermittelt (57, 58), bzw. überprüft (63). Die spektroskopischen Daten sind in Abschnitt 6. aufgeführt; nach den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Methoden werden Verdrillungswinkel von 78°, 70° und 75° berechnet.

Für o,o'-dimethylsubstituierte N,N-Dimethylaniline wie 64 und 65 werden Verdrillungswinkel von 60-70° angegeben, die nach einer Vielzahl von Methoden ermittelt wurden [33)59)65)-70)].

2.2.2. Erzeugung der Kationradikale und ESR-Spektren

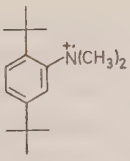
Die ortho-substituierten Aniline wurden auf die bereits beschriebene Weise (s.S. 9) mit Tris-(p-bromphenyl)-aminiumhexachloroantimonat 25 im Durchfluß oxidiert.

Interpretierbare ESR-Spektren konnten jedoch nur für die ortho-tert.-butylsubstituierten Anilinium-KRe $62^{+\cdot}$ und $63^{+\cdot}$ erhalten werden, für die die folgenden Kopplungskonstanten ermittelt werden konnten:



$62^{+\cdot}$

a^N = 6,7 G
a^H_{NH} = 8,6 G
a^H_o = 4,5 G
a^H_m = 1,8 G
a^H_p = 9,7 G



$63^{+\cdot}$

a^N = 11,8 G
$a^H_{CH_3}$ = 13,3 G
a^H_o = 4,0 G
a^H_m = 2,5 G
a^H_p = 6,5 G

Im Falle der ortho-methylsubstituierten Aniline waren auch bei maximalem Durchfluß der Reaktionslösung (ca. 300 ml/min) Auflösung und Intensität der erhaltenen ESR-Spektren ungenügend, um die komplizierten Hyperfeinstrukturen analysieren zu können.

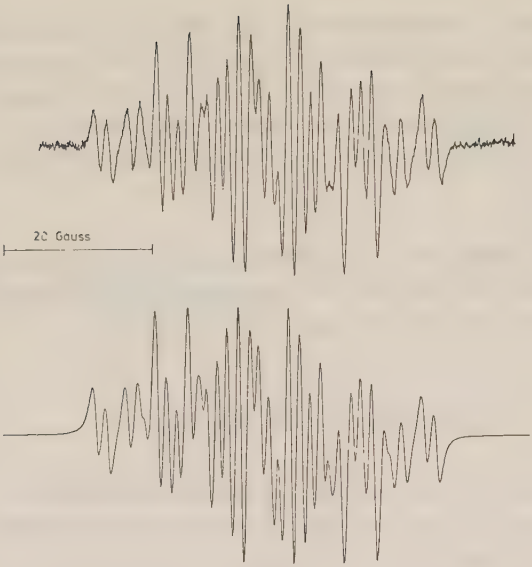
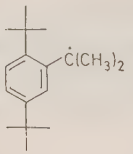


Abb. 13: ESR-Spektrum des KRs $62^{+\cdot}$ (oben) und Computersimulation (unten)

2.2.3. Diskussion der vorliegenden Ergebnisse

Während für das 2,5-Di-tert.-butylanilinium-KR $62^{+\cdot}$ aufgrund der ESR-Kopplungskonstanten erwartungsgemäß eine planare Konformation ermittelt werden kann, läßt sich für $63^{+\cdot}$ durch Vergleich mit den Daten der Anilinium-KRe ohne ortho-Substituenten ein Verdrillungswinkel von ca. 25-30° abschätzen. Das mit $63^{+\cdot}$ isoelektronische Radikal 66 konnte bisher nicht hergestellt werden (die Umsetzung von 2,5-Di-tert.-butylphenyllithium mit Aceton führte nicht zum entsprechenden Benzylalkohol, als Reaktionsprodukt wurde p-Di-tert.-butylbenzol erhalten), so daß ein



66

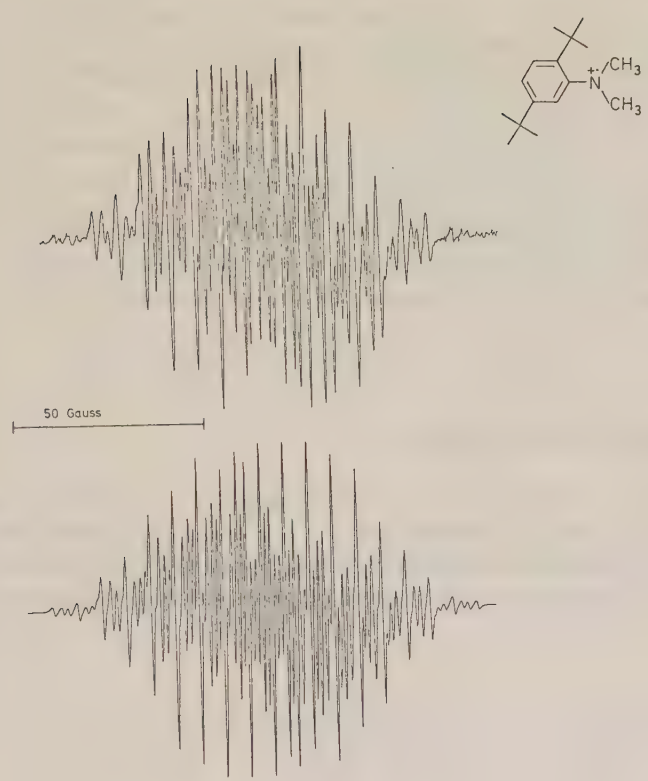
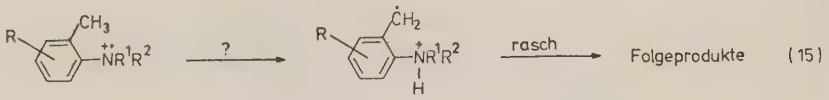


Abb. 14: ESR-Spektrum des KRs $\underline{63}^{+\cdot}$ (oben)
und Computersimulation (unten)

Vergleich der Auswirkungen von ortho-tert.-Butylgruppen auf die ESR-Kopplungskonstanten von Dialkylanilinium-KRen, bzw. Benzylradikalen nicht möglich ist.

Die geringe Lebensdauer der Radikale mit ortho-Methylgruppen ist möglicherweise auf eine intramolekulare H-Abstraktion nach Gl. (15) zurückzuführen, die durch die räumliche Nähe von

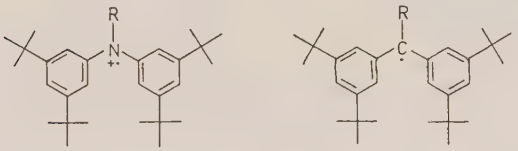
Dialkylamino- und Methylgruppe begünstigt wird.



Intermolekulare H-Abstraktion durch Aminium-KRe wird bereits von Ingold anläßlich einer kinetischen Untersuchung der Zerfallsreaktionen des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium-KRs diskutiert [21].

2.3. Di- und Triarylaminium-KRe

Die unerwarteten Ergebnisse der Untersuchung der sterisch gehinderten Anilinium-KRe (s. Abschnitte 2.1.2. - 2.1.4.) veranlaßten uns, auch das Diphenylaminium-KR $\underline{67^{+\cdot}}$ herzustellen und mit dem entsprechenden Diphenylmethyl-Radikal zu vergleichen.



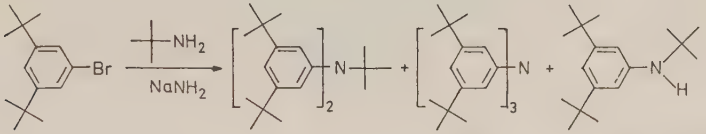
$\underline{67^{+\cdot}}$-$\underline{69^{+}}$ $\underline{71}$-$\underline{73}$

$\underline{67^{+\cdot}}$,$\underline{71}$: R = t-Bu
$\underline{68^{+}}$,$\underline{72}$: R = Me
$\underline{69^{+}}$,$\underline{73}$: R = H

Wegen des Einflusses von N-Alkylsubstituenten auf die Spindichteverteilung in Arylaminium-KRen war zusätzlich die Synthese des N-Methylderivats $\underline{68^{+}}$ notwendig (vergl. Abschnitt 2.1.3, S.21).

2.3.1. Herstellung der Amine und ESR-Spektren

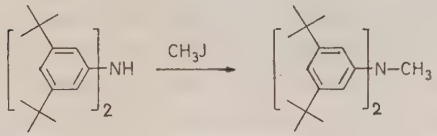
Die Synthese von 67 gelingt durch Umsetzung von 3,5-Di-tert.-butylbrombenzol mit $NaNH_2$ in tert.-Butylamin. Die Reaktion führt zu einem Produktgemisch, das neben 67 im wesentlichen aus Tris-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-amin 70 besteht und aus dem 67 durch Wasserdampfdestillation abgetrennt werden kann. Die Bildung von N,3,5-Tri-tert.-butylanilin 17 als Nebenprodukt kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen weitgehend unterdrückt werden.



(16)

67 70 17

68 kann durch Methylierung von Bis-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-amin 69 [75] mit Methyljodid erhalten werden.



(17)

69 68

Durch Oxidation mit Tris-(para-bromphenyl)-aminiumhexachloroantimonat 25 in CH_2Cl_2 konnten 67 - 70 sowie das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Bis-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-amin 60 zu den entsprechenden Kationradikalen oxidiert werden.

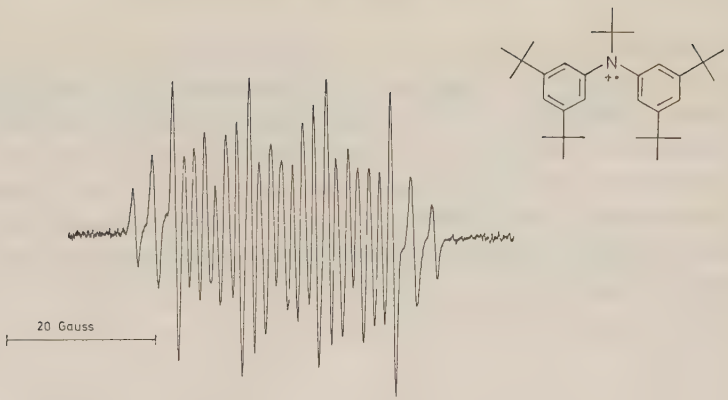


Abb.: 13 ESR-Spektrum des KRs $67^{+\cdot}$

67 - 69, sowie das bei der Synthese von 67 als Nebenprodukt entstandene 70 konnten auch stationär (in CH_2Cl_2/CF_3COOH 9:1, $Pb(CH_3COO)_4$ als Oxidationsmittel) oxidiert werden. Die Abbildungen 13 - 15 zeigen die ESR-Spektren der KRe $67^{+\cdot}$, $68^{+\cdot}$ und $70^{+\cdot}$. Das ungewöhnliche Aufspaltungsmuster des Spektrums von $67^{+\cdot}$ kann durch Inäquivalenz der ortho-H-Atome der Phenylringe infolge gehinderter Rotation um die N-Arylbindungsachse erklärt werden. Im folgenden wird der Mittelwert $a^H_{o,M}$ angegeben. Die Kopplungskonstanten der Diarylaminium-KRe sind in Tab. 8 zusammengefaßt. Für das Tris-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-aminium-KR $70^{+\cdot}$ wurden die folgenden Kopplungskonstanten ermittelt: a^N = 9,9 G; a^H_o = 2,3 G; a^H_p = 3,4 G.

Die g-Faktoren der untersuchten Arylaminium-KRe liegen im Bereich von 2,0028 - 2,0032.

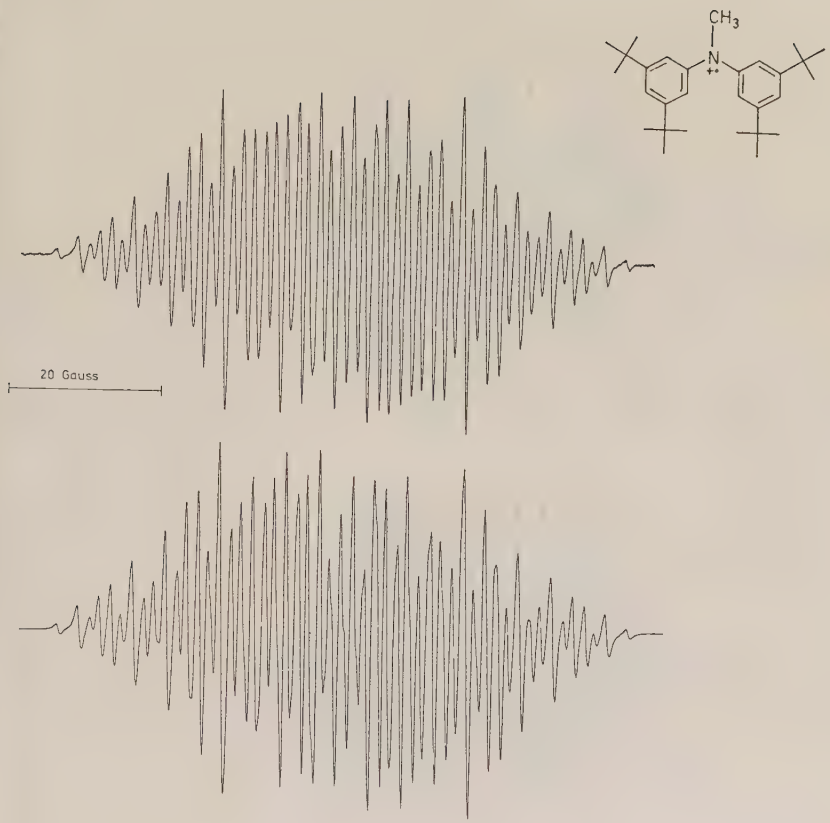


Abb. 14: ESR-Spektrum des KRs $\underline{68^{+\cdot}}$ (oben) und Computersimulation (unten)

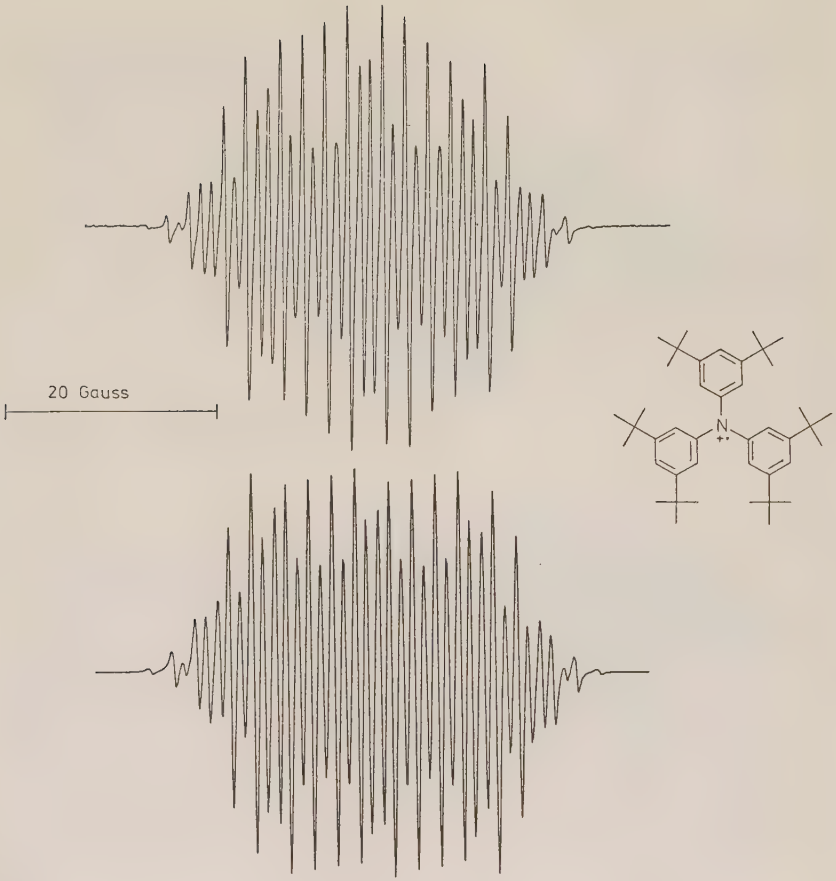
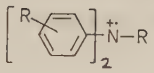


Abb. 15: ESR-Spektrum des KRs $\underline{70}^{+\cdot}$ (oben)
und Computersimulation (unten)

Tab. 8: ESR-Daten von Diarylaminium-Kationradikalen



Radikal	Ar[a)]	R	a^N/G	a^H/Gauss H_o	H_m	H_p	a^R/G	Bemerkungen
67$^+$	3,5-B_2Ph	t-Bu	10,3	2,8	-	4,3	-	d)
68$^+$	3,5-B_2Ph	Me	10,5	2,9	-	4,5	11,7[b)]	
69$^+$	3,5-B_2Ph	H	8,6	3,4	-	5,2	10,5[c)]	
			8,64	3,36	-	5,15	10,5[c)]	e)
60$^+$	2,5-B_2Ph	H	8,6	2,9	1,2	4,7	10,2[c)]	

a) 3,5-B_2Ph = 3,5-Di-tert.-butylphenyl
2,5-B_2Ph = 2,5-Di-tert.-butylphenyl

b) $a^H_{N-C\underline{H}_3}$

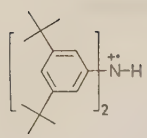
c) a^H_{N-H}

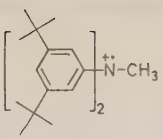
d) $a^H_o \neq a^H_{o'}$, angegeben wird der Mittelwert

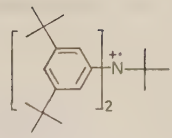
e) s. Lit.-zitate 7) und 13)

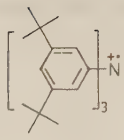
2.3.2. Diskussion

Für Di- und Triarylaminium-KRe wird, ebenso wie für die entsprechenden Amine, eine Verdrillung um die N-Arylbindungsachse infolge gegenseitiger Abstoßung der ortho-H-Atome diskutiert [7)8)]. Wie der Vergleich der Daten von 67$^+$ und 68$^+$ zeigt, führt zusätzliche sterische Hinderung bei den Diarylaminium-KRen zu keiner nennenswerten Änderung von a^H_p, während bei den entsprechenden Diarylmethyl-Radikalen beim Übergang von 72 [3)76)] auf 71 [77)] ein Rückgang von a^H_p auf 2,7 G, das sind 83 % des Wertes von 72, gefunden wird. (Wegen der starken Beeinflussung der Spindichtevertei-



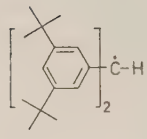


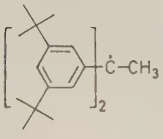


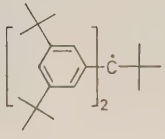


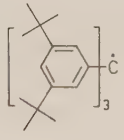
a_p^H : 5,2 G 4,5 G 4,3 G 3,4 G

69^{+} 68^{+} 67^{+} 70^{+}







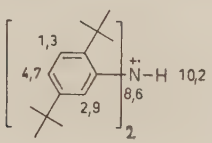


a_p^H : 4,0 G 3,25 G 2,7 G 2,80 G

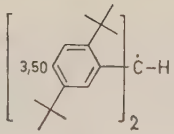
73 72 71 74

lung in Arylaminium-KRen durch N-Alkylgruppen müssen bei diesem Vergleich die alkylsubstituierten Verbindungen 68^{+} und 72 als Basisverbindungen verwendet werden. Die Gegenüberstellung der Daten von 68^{+} und 69^{+}, bzw. 72 und 73 [3)78)] verdeutlicht den bereits in Abschnitt 2.1.3. diskutierten, elektronischen Effekt der Alkylsubstituenten.) Die Erfahrung, daß sterische Hinderung durch voluminöse Alkylgruppen in stickstoffzentrierten KRen zu einer, verglichen mit den entsprechenden Kohlenstoff-Radikalen, geringeren Beeinflussung der Spindichteverteilung führt, wird auch in diesem System bestätigt. Demgegenüber übt die Einführung einer dritten Phenylgruppe bei den Stickstoffradikalen einen ähnlich großen Effekt auf die Größe von a_p^H aus wie bei den Kohlenstoffanalogen: a_p^H von 70^{+} geht auf 76 % des Wertes von 68^{+}, bzw. 65 % des Wertes von 69^{+} zurück; die entsprechenden Zahlen für die Kohlenstoffradikale 74 [3)79)] und 72, bzw. 73 sind 86 % und 70 %. Die stärkere Abnahme bei den Arylaminium-KRen entspricht der Erwartung, daß die gegenüber C-C-Bindungen kürzeren C-N-Bindungen [6)] zu stärkerer Verdrillung führen sollten. Das bereits für die Monoarylaminium-KRe diskutierte Konzept, die geringere sterische Hinderung durch Alkylgruppen in stickstoffzentrierten KRen durch Verzerrungen der Geometrie

der Alkylgruppen infolge starker π-σ-Wechselwirkungen zu erklären, wird durch diese Befunde gestützt. Der Vergleich der ESR-Daten von $\underline{60^{\cdot+}}$ mit denen von $\underline{69^{\cdot+}}$ (s. Übersicht auf S.52) zeigt, daß die Spindichteverteilung

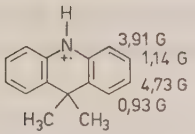


$\underline{60^{\cdot+}}$



$\underline{75}$

in Diarylaminium-KRen durch ortho-tert.-Butylgruppen nur geringfügig beeinflußt wird. a_p^H von $\underline{60^{\cdot+}}$ geht auf 91 % des Wertes von $\underline{69^{\cdot+}}$ (5,2 G) zurück, diese Änderung ist kleiner als bei dem isoelektronischen Diphenylmethyl-Radikal $\underline{75}$, bei dem eine Abnahme von a_p^H auf 87 % des Wertes von $\underline{73}$ (4,0 G, vergl. Übersicht auf S.52) gefunden wird. Die Kopplungskonstanten von $\underline{60^{\cdot+}}$ stimmen darüberhinaus gut mit denen des Dihydroacridin-KRs $\underline{76^{\cdot+}}$ überein, in dem durch die Isopropylidenbrücke die Verdrillung der Arylreste gegenüber unsubstituiertem Diphenylamin herabgesetzt werden sollte [8]. Daraus ist zu schließen, daß sowohl $\underline{60^{\cdot+}}$ als auch



$a^N = 8{,}56$ G

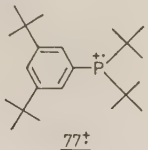
$a^H_{NH} = 10{,}06$ G

$\underline{76^{\cdot+}}$

$\underline{76^{\cdot+}}$ planar sind und die Unterschiede der Kopplungskonstanten dieser Radikale gegenüber $\underline{69^{\cdot+}}$ auf elektronische Effekte der orthoständigen Alkylsubstituenten zurückzuführen sind. Für in ortho-Stellung unsubstituierte Diarylaminium-KRe ist somit ebenfalls eine planare Konformation zu fordern.

2.4. Versuche zur Herstellung eines Phosphinium-Kationradikals

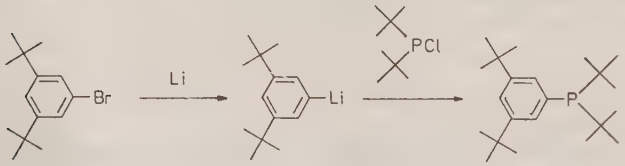
Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Anilinium-KRe sollte auch das Phosphoranaloge 77$^{+\cdot}$ des Anilinium-KRs 13$^{+\cdot}$ erzeugt und ESR spektroskopisch untersucht werden.



77$^{+\cdot}$

Symons und Eastland konnten Phosphinium-KRe $Ph_3P^{+\cdot}$, $Ph_2MeP^{+\cdot}$, $PhMe_2P^{+\cdot}$ und $Me_3P^{+\cdot}$ durch Radiolyse der Phosphine in Schwefelsäure bei 77 K erzeugen [80]. Sie fordern für diese Verbindung eine nahezu tetraedrische Konfiguration am Phosphor. Die stetige Abnahme von a^P in diesen Radikalen bei steigender Anzahl von Phenylgruppen am P wird durch zunehmende π-π-Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in das π-System der Phenylgruppen interpretiert, Kopplungskonstanten der Phenylprotonen konnten jedoch nicht ermittelt werden.

77 konnte in Anlehnung an bekannte Verfahren [81]-[83] durch Umsetzung von 3,5-Di-tert.-butylphenyllithium mit Di-tert.-butylchlorphosphin [84] in guter Ausbeute synthetisiert werden.



(18)

77

Die Struktur von 77 wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum und das Massenspektrum eindeutig charakterisiert.

Das Massenspektrum zeigt, daß das Molekülion von 77 durch Abspaltung von Isobuten, bzw. tert.-Butylkationen zerfällt; den base peak bildet $(CH_3)_3C^+$ mit m/e = 57.

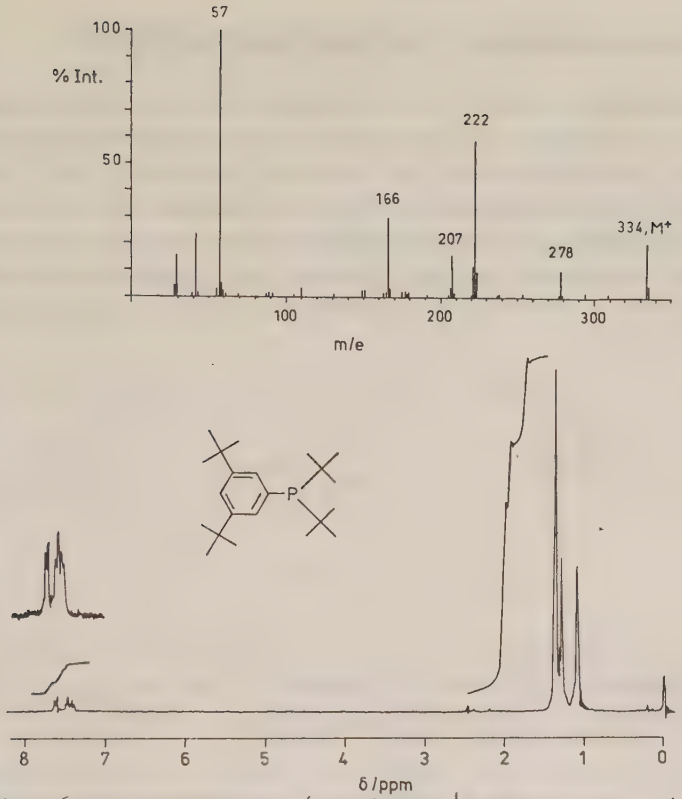


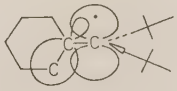
Abb. 16: Massenspektrum (oben) und ^{1}H-NMR-Spektrum (unten) von 77

Im ^{1}H-NMR-Spektrum kann neben der Kopplung der ortho- und para-H-Atome des Phenylrings zusätzlich die Kopplung der Protonen der tert.-Butylgruppen am Phosphor sowie der ortho-H-Atome mit ^{31}P beobachtet werden ($J_{P,H,ortho}$ = 12 Hz; $J_{P,H,t\text{-}Bu}$ = 12 Hz).

Versuche, $77^{+\cdot}$ auf die bekannte Weise durch Oxidation mit Tris-(p-bromphenyl)-aminiumhexachlorantimonat 25 im Durchfluß zu erzeugen, schlugen bisher fehl. Zwar kann rasche Reaktion mit dem Oxidationsmittel beobachtet werden (erkenntlich am Verschwinden der intensiv blauen Farbe von 25), das ESR-Spektrum von $77^{+\cdot}$ konnte jedoch auch bei maximalem Durchfluß (300 ml/min) nicht beobachtet werden.

3. Heterocyclische Analoga verdrillter Benzylradikale

In Arylaminium-KRen wurden die Voraussetzungen zur π-σ-Delokalisierung durch Absenken der Energie des spintragenden Orbitals verbessert . Dagegen besteht bei Radikalen vom Typ 3 und 4 bei einer verdrillten Konformation dieser Verbindungen die Möglichkeit zu verstärkten π-σ-Wechselwirkungen zwischen Radikalzentrum und den gegenüber den C-C-Bindungen des Di-tert.-butylbenzyl-Radikals 1 energetisch angehobenen C-X-σ-Bindungsorbitalen (vergl. S. 3).

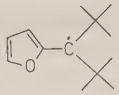


1

3, 4

3: X = S
4: X = Se

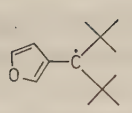
Es wurden daher Radikale 3 und 4 hergestellt und ESR-spektroskopisch untersucht; als Vergleichssubstanz kann das Furyl-Radikal 78 dienen, in dem die Energiedifferenz zwischen den



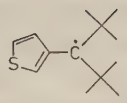
78

wechselwirkenden Orbitalen gegenüber 3 und 4 wie auch gegenüber 1 vergrößert ist und für das daher keine verstärkten π-σ-Wechselwirkungen zu erwarten sind.

Die Auswirkungen der gegenüber Phenyl geänderten Bindungslängen und Bindungswinkel der heterocyclischen Reste sollten anhand der ESR-Daten der in 3-Stellung substituierten Heterobenzyle 79 und 80 ermittelt werden.



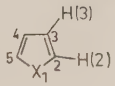
79



80

Wie ein Vergleich der geometrischen Parameter der Heterocyclen mit denen von Benzol zeigt, differieren die für das Ausmaß von sterischen Wechselwirkungen entscheidenden Daten teilweise beträchtlich (s. Tab. 9).

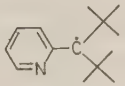
Tab. 9: Strukturdaten von Heterocyclen nach Mikrowellenuntersuchungen [85)-88)]



	Furan	Thiophen	Selenophen	Benzol
Winkel (Grad):				
X-C(2)-H	115,9	128,7	121,7	
C(3)-C(2)-H	133,4	119,9	126,7	120
C(2)-C(3)-H	126,0	123,3	122,6	
C(4)-C(3)-H	127,9	124,3	122,9	
Abstände (Å):				
X-C(2)	1,362	1,714	1,855	
C(2)-C(3)	1,361	1,370	1,370	1,397
C(3)-C(4)	1,431	1,423	1,433	

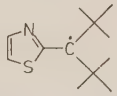
Zusätzlich zu der geänderten Geometrie der heterocyclischen Reste ist in den Radikalen 3 und 4 eine der ortho-ständigen (-CH=)-Gruppen durch ein Heteroatom X mit freiem Elektronenpaar ersetzt. Der unterschiedliche Raumbedarf dieser Heteroatome gegenüber der (-CH=)-Gruppierung kann ebenfalls zu einer Beeinflussung der Stereochemie dieser Radikale führen.

Über die relative Größe von Elektronenpaaren gegenüber C-H-σ-Bindungen liegen je nach Art der untersuchten Systeme unterschiedliche Ergebnisse vor [89]; durch Herstellung von Radikal 81 und Vergleich der ESR-Daten mit denen des Di-tert.-butylbenzyl-Radikals 1 sollte es möglich sein, Informationen über den Raum-



81

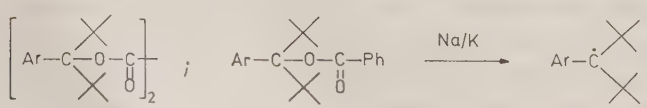
bedarf des freien Elektronenpaars am Stickstoff zu erhalten. Das Thiazolyl-Radikal 82 enthält alle bisher erwähnten Änderungen gegenüber Di-tert.-butylbenzyl 1, die die Konformation



82

des Radikals beeinflussen können, gleichzeitig (1. Bindungslängen und Bindungswinkel im aromatischen Rest, 2. Vorhandensein eines für π-σ-Wechselwirkungen besonders günstigen C-S-σ-Bindungsorbitals, 3. Ersatz eines "ortho"-H-Atoms durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff).

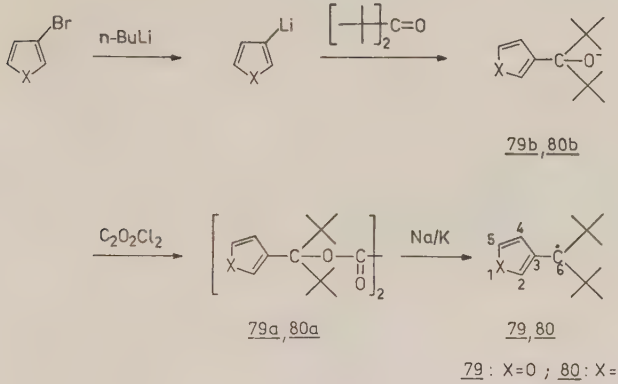
K. Schreiner konnte das Di-tert.-butylbenzyl-Radikal durch Umsetzung des Bis-(1,1-di-tert.-butylbenzyl)-oxalsäurediesters 1a mit Na/K-Legierung erhalten [1)3)]. Die Darstellung der heterocyclischen Analoga von 1 sollte analog durch reduktive Spaltung von entsprechenden Oxal- oder Benzoesäureester gelingen.



Ar = Phenyl, Furyl, Thienyl, Selenophenyl,
Pyridyl, Thiazolyl

3.1. Herstellung und ESR-Spektren von Radikalen mit zwei "ortho"-H-Atomen

Durch Umsetzung von 3-Lithiumfuran, bzw. 3-Lithiumthiophen mit Di-tert.-butylketon gelangt man zu den Alkoholaten 79b, bzw. 80b, die mit einem halben Äquivalent Oxalylchlorid zu den kristallinen Oxalsäurediestern 79a, bzw. 80a reagieren.



Die bei Raumtemperatur über mehrere Tage stabilen Radikale 79 und 80 lassen sich durch Reaktion der Oxalsäurediester mit Na/K-Legierung in Konzentrationen erzeugen, die ausreichen, um ^{13}C-Satellitenspektren von Proben mit natürlichem Isotopengehalt zu beobachten. Aus den hervorragend aufgelösten ESR-Spektren von 79 und 80 (s. Abb. 17 und 18; Linienbreite 0,06 G) lassen sich zunächst die beiden Kopplungskonstanten $a^H_{C(CH_3)_3}$ = 0,45 G für 79, bzw. $a^H_{C(CH_3)_3}$ = 0,47 G für 80 für jeweils 18 äquivalente Protonen der 3 tert.-Butylgruppen direkt ablesen. Durch Vergleich der experimentellen Spektren mit Computersimulationen können die in Tab. 10 (s.S. 64) aufgeführten Kopplungskonstanten der Ringprotonen ermittelt werden. Eine experimentelle Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den einzelnen Kernen ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich.

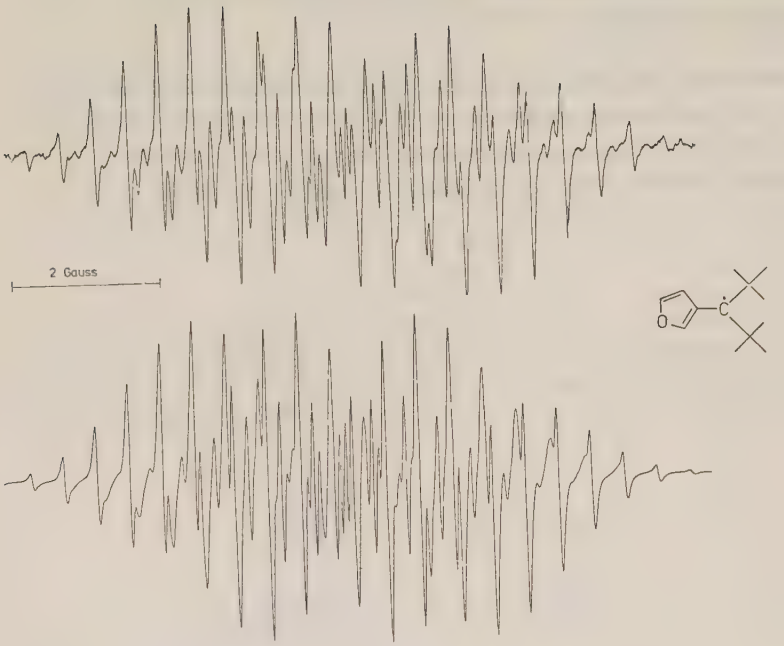
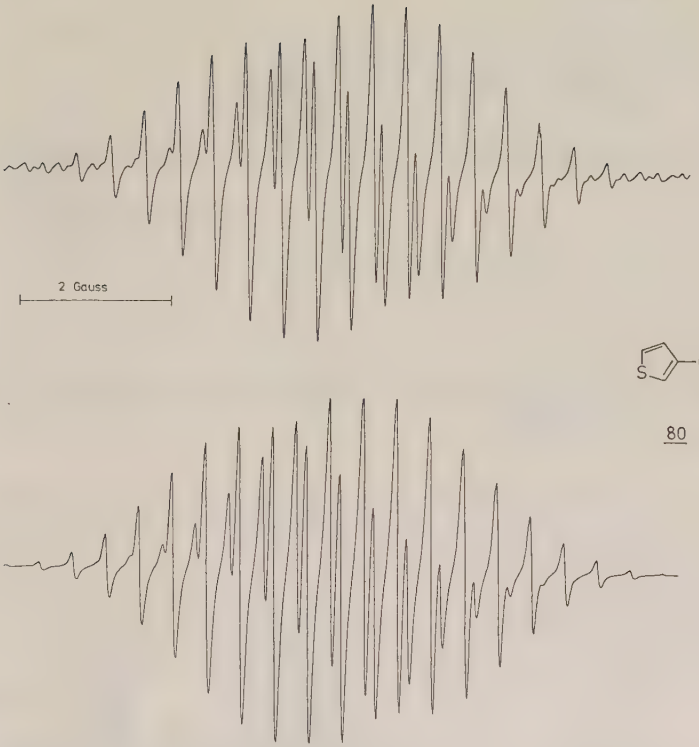


Abb. 17: ESR-Spektrum von 79 (oben) und Computersimulation (unten)

Die bereits am Rande der ^{1}H-Spektren angedeuteten ^{13}C-Satellitenspektren erhält man aus bei höherer Verstärkung aufgenommenen ESR-Spektren von 79 und 80 (Abb. 19 und 20). Die Bestimmung der Anzahl der koppelnden Kerne gelingt durch Intensitätsvergleich mit dem um den Faktor 100 verkleinerten Hauptspektrum. Für Radikal 80 ergeben sich die folgenden Werte: a^{C} = 43,7 G (1C); a^{C} = 10,5 G (6C); a^{C} = 19,4 G (2C). Weitere ^{13}C-Signale sind offensichtlich dem Satellitenspektrum mit a^{C} = 10,5 G überlagert. Die entsprechenden Banden sind in Abb. 20 mit (X) markiert.



80

Abb. 18: ESR-Spektrum von 80 (oben) und Computersimulation (unten)

Aufgrund der Anzahl der koppelnden Kerne muß die Kopplungskonstante a^C = 10,5 G den Methyl-C-Atomen der tert.-Butylgruppen zugeordnet werden. Da die Kopplungskonstante von C_6 (zur Bezeichnung der C-Atome vergl. S. 59) proportional der Spindichte

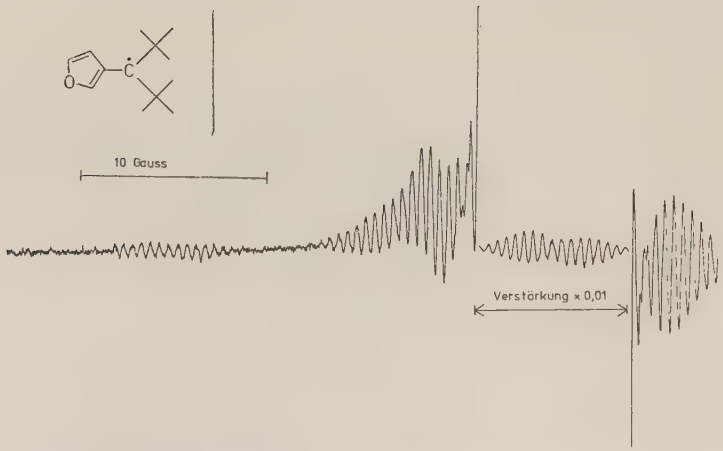


Abb. 19: Tieffeld-Bereich des ESR-Spektrums von 79 bei hoher Verstärkung

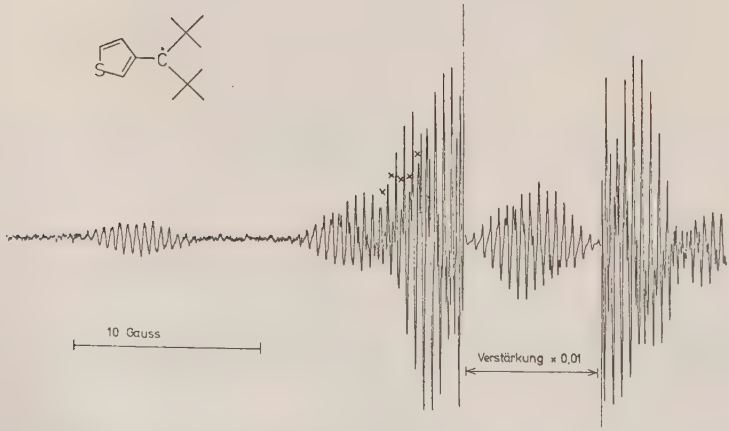


Abb. 20: Tieffeld-Bereich des ESR-Spektrums von 80 bei hoher Verstärkung

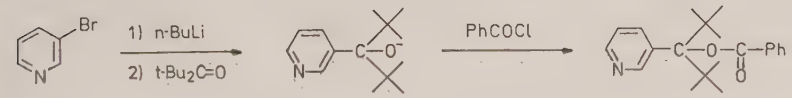
ϱ_π an C_6 ist, ist im Falle einer stark verdrillten Konformation von 80, für die ϱ_π groß (nahezu 1) ist, ein hoher Wert von a^C zu erwarten. Wir ordnen daher die Kopplungskonstante a^C = 43,7 G dem exocyclischen C-Atom C_6 zu. Dieser Wert steht im Einklang mit dem für das verdrillte Benzylradikal 1 gefundenen Wert (a^C = 45,0 G [1)3)]). Für die "ortho"-C-Atome stark verdrillter π-Radikale ist infolge Hyperkonjugation eine Kopplungskonstante von ca. 18 G zu erwarten, der für 80 gefundene Wert von 19,4 G für 2 äquivalente C-Atome wird daher C_2 und C_4 zugeordnet.

Für das furylsubstituierte Radikal 79 werden auf die gleiche Weise die folgenden ^{13}C-ESR-Kopplungskonstanten ermittelt:

a^C = 43,6 G (1C); a^C = 10,4 G (6C)

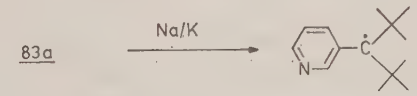
a^C = 18,8 G (2C); wobei die beiden letzteren infolge starker Überlappungen der Satellitenspektren nicht eindeutig abgelesen werden können. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den einzelnen Kernen erfolgt analog zu 80.

Versuche, zur Darstellung des pyridylsubstituierten Radikals 83 den entsprechenden Oxalsäurediester als Radikalvorstufe zu synthetisieren, führten, vermutlich infolge der Ausbildung von N-Acyl-pyridinium-Salzen, nicht zu den gewünschten Produkten. Es wurde daher der entsprechende Benzoesäureester 83a hergestellt und mit Na/K-Legierung zum über mehrere Tage stabilen Radikal 83 gespalten.



83a

(20)



83

Dem Spektrum von 83 kann endgültig nur die Kopplungskonstante $a^{H}_{C(CH)_3}$ = 0,47 G für die 18 äquivalenten Protonen der tert.-Butylgruppen entnommen werden. Die geringe Gesamtbreite des Spektrums läßt jedoch darauf schließen, daß die restlichen Kopplungskonstanten von 83 die gleiche Größenordnung besitzen wie im Di-tert.-butylbenzyl-Radikal. Nimmt man das Spektrum von 83 bei höherer Verstärkung auf, können die folgenden ^{13}C-Kopplungskonstanten ermittelt werden: a^{C} = 43,9 G (1C), a^{C} = 10,7 G (6C). Diese Kopplungskonstanten werden, wie im Falle von 80 erläutert, dem exocyclischen π-Zentrum, bzw. den Methyl-C-Atomen der tert.-Butylgruppen zugeordnet. Zusätzlich sind im Spektrum von 83 weitere schwache und schlecht aufgelöste Satelliten enthalten, für die sich ein Abstand von ca. 9,5 G zum Hauptspektrum abschätzen läßt. Es ist zu vermuten, daß diese Signale den in diesem Radikal unterschiedlich koppelnden "ortho"-C-Atomen zuzuordnen sind, was auf Kopplungskonstanten von ca. 19 G für diese Kerne schließen läßt.

Die bisher ermittelten ESR-Daten der Radikale 79, 80 und 83 sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

Tab. 10: ESR-Daten der Radikale 79, 80 und 83

		a^{H}/Gauss
Radikal	$C(CH_3)_3$	Ring - Protonen
79	0,45	1,43 ; 1,63 (C_2-H, C_4-H)[a] ; 0,98 (C_5-H)[a]
80	0,47	1,25 ; 1,43 (C_2-H, C_4-H)[a] ; 0,95 (C_5-H)[a]
83	0,47	b)

	a^{C}/Gauss		
Radikal	$\underline{C}(t\text{-}Bu)_2$	$\underline{C}(CH_3)_3$	C_2, C_4
79	43,6	10,4	18,8
80	43,7	10,5[c]	19,4
83	43,9	10,7	ca.19

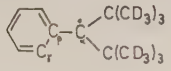
a) vorläufige Zuordnung, vergl. Text

b) nicht ermittelt

3.2. Diskussion der ESR-Daten

3.2.1. Stereochemie der Radikale

Die ^{13}C-Kopplungskonstante des exocyclischen π-Zentrums stellt, ebenso wie $a^{C}_{C(\underline{C}H_3)_3}$, ein direktes Maß für die Spindichte an diesem C-Atom dar. Die für 79, 80 und 83 gefundenen Kopplungskonstanten (43,6 - 43,9 G, bzw. 10,4 - 10,7 G) sind etwas kleiner als die entsprechenden Werte für das Di-tert.-butylbenzyl-Radikal 1, bzw. für dessen deuteriertes Derivat 84. Dieser Vergleich (s. Tab. 11) läßt darauf schließen, daß 79, 80 und 83 geringfügig weniger verdrillt sind als die Benzylradikale 1 und 84, für die ein Verdrillungswinkel von 90° nachgewiesen wurde [1)3)].



84

Tab. 11: Vergleich der ^{13}C-Kopplungskonstanten der Radikale 1, 79, 80, 83 und 84

Radikal	a^{C}/Gauss		
	C_α	C_β	$C(\underline{C}H_3)_3$
1	45,0	18,2	11,7
84	44,8	17,7	10,7
79	43,6	18,8	10,4
80	43,7	19,4	10,5
83	43,9	ca.19	10,7

Im Gegensatz hierzu stehen die für die "ortho"-C-Atome von 79, 80 und 83 gefundenen Werte von 18,8-19,4 G, die größer sind als die vergleichbaren Werte von 1 und 84 und auf starke C-C-Hyperkonjugation hinweisen. Starke π-σ-Delokalisierung ist jedoch nur dann möglich, wenn die Spindichte am exocyclischen C-Atom hoch ist, d.h. wenn keine nennenswerte π-π-Delokalisierung statt-

findet. Sowohl die "ortho"-C-Kopplungen als auch $a^{C}_{C(\underline{C}H_3)_3}$ der Radikale 79, 80 und 83 stimmen befriedigend mit den Werten überein, die aufgrund der bekannten Beziehung (21) bei einer verdrillten Konformation für diese Kopplungen erwartet werden [90)91)].

$$a^{C} = B^{C} \cdot \varrho_{C} \cdot \cos^2\theta \qquad (21)$$

B^{C} = 18-20 G

ϱ_{C} = Spindichte am Radikalzentrum C_α

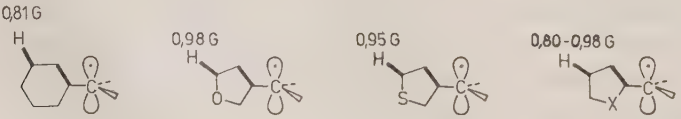
θ = Diederwinkel zwischen C_α-$2p_z$-Orbital und C_β-C_γ-σ-Bindung

Für die γ-C-Atome eines um 90° verdrillten π-Radikals ($\theta = 90°$, $\cos^2\theta = 1$) wird demnach eine Kopplungskonstante von 18 - 20 G erwartet, für die Methyl-C-Atome der tert.-Butylgruppen infolge der freien Drehbarkeit ein Wert von $a^{C}_{C(\underline{C}H_3)_3}$ = 10 G (Mittelwert $\cos^2\theta = 0{,}5$).

Die Satellitenspektren der Verknüpfungs-C-Atome sind offensichtlich nicht aufgelöst. Die oben erwähnten zusätzlichen Signale im ^{13}C-ESR-Spektrum von 80 sind möglicherweise dieser Kopplung zuzuordnen.

3.2.2. ^{1}H-Kopplungskonstanten

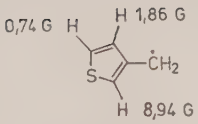
Die Kopplungskonstanten a^{H} = 0,98 G für 79, bzw. a^{H} = 0,95 G für 80 werden den Protonen an C_5 zugeordnet, da sie in der gleichen Größenordnung liegen wie die Kopplungskonstanten der meta-Protonen im verdrillten Benzyl 1 (a^{H}_{m} = 0,81 G; [1)3)]). Für die Größe dieser Kopplungskonstanten ist im wesentlichen die π-σ-Wechselwirkung zwischen dem spintragenden 2p-Orbital und den dazu konjugierten C-C- und C-H-σ-Bindungsorbitalen verantwortlich.



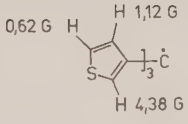
1 79 80 3 : X = S 4 : X = Se

π-σ-Delokalisierung in verdrillten π-Radikalen

Wie später gezeigt wird, werden für die Protonen an C_4 der Radikale vom Typ 3 und 4 Kopplungskonstanten im Bereich von 0,80 - 0,98 G gefunden. Diese Werte stehen im Einklang mit der für 79 und 80 getroffenen Zuordnung. Die restlichen Kopplungskonstanten von 79 (1,43 G; 1,63 G) und 80 (1,25 G; 1,43 G) müssen somit den Protonen an C_2 und C_4 zugeordnet werden, eine Unterscheidung zwischen diesen Positionen ist ohne weitere Experimente nicht möglich. Die beträchtliche Größe dieser Kopplungskonstanten gegenüber a^H_{ortho} = 0,91 G von 1 kann nicht - wie schon anhand der ^{13}C-Kopplungskonstanten diskutiert - auf eine schwächere Verdrillung dieser Radikale zurückgeführt werden. Entsprechend den Resonanzstrukturen sollte durch Konjugation nur die Spindichte an C_2 merklich vergrößert werden, während a^H_4, wie am Beispiel der Thienylradikale 85 [92] und 86 [93] demonstriert werden kann, nur unwesentlich beeinflußt werden sollte.



85



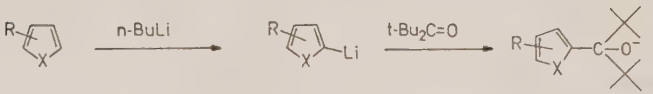
86

Die Kopplungskonstanten von ortho-H-Atomen orthogonaler Benzyl-Radikale sind auf Homohyperkonjugation zurückzuführen. Die Unterschiede zwischen 1 und 79, bzw. 80 beruhen dann möglicherweise auf den in den heterocyclischen Radikalen geänderten Bindungslängen und Bindungswinkeln.

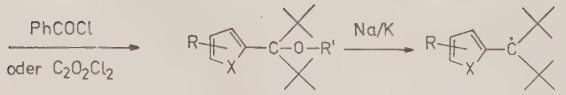
3.3. Herstellung und ESR-Spektren von Radikalen mit "ortho"-Heteroatomen

3.3.1. Synthese der Radikalvorstufen

Durch Umsetzung von Furan, Thiophen oder Selenophen sowie deuterierten oder alkylsubstituierten Derivaten mit n-Butyllithium in Ether gelangt man zu den in 2-Stellung metallierten Heterocyclen, die mit Di-tert.-butylketon, bzw. Perdeutero-di-tert.-butylketon zu den entsprechenden Carbinolaten reagieren. Durch Veresterung mit Oxalylchlorid oder im Falle von 78a mit Benzoylchlorid, gelangt man zu den Estern 3a, 4a und 87a - 96a, aus denen durch reduktive Spaltung mit Na/K-Legierung die Radikale 3, 4, 78 und 87-96 erhalten werden. Während die meisten Carbinolate direkt zu den Estern umgesetzt werden konnten, erwies es sich im Falle der alkylsubstituierten Verbindungen 91a - 94a als nötig, die Carbinole zu isolieren, durch Destillation oder Umkristallisieren zu reinigen und nach anschließender Anionisierung mit Oxalylchlorid zu verestern.



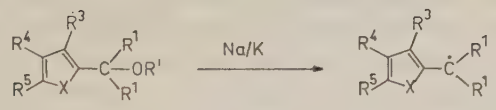
(22)



3,4,78,87-96

Im einzelnen wurden die in Tab. 12 aufgeführten Ester synthetisiert und zu den entsprechenden Radikalen gespalten.

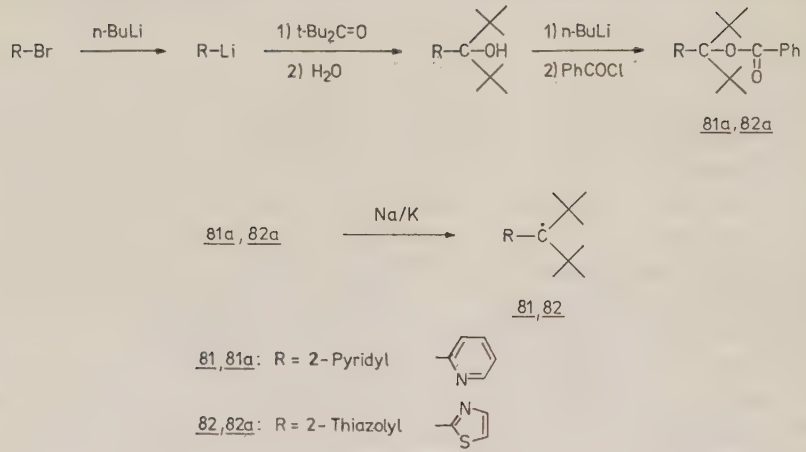
Tab. 12: Heterocyclische Analoga des verdrillten Benzylradikals



Verbindung	X	R^1	R^3	R^4	R^5	R'[a]
78, 78a	O	t-Bu	H	H	H	B
3, 3a	S	t-Bu	H	H	H	O
87, 87a	S	t-Bu-d_9	H	H	H	O
88, 88a	S	t-Bu	H	H	D	O
89, 89a	S	t-Bu	D	D	D	O
90, 90a	S	t-Bu-d_9	D	D	D	O
91, 91a	S	t-Bu	H	H	Me	O
92, 92a	S	t-Bu	H	Me	H	O
93, 93a	S	t-Bu	H	H	t-Bu	O
94, 94a	S	t-Bu	H	t-Bu	H	O
4, 4a	Se	t-Bu	H	H	H	O
95, 95a	Se	t-Bu	H	H	D	O
96, 96a	Se	t-Bu-d_9	H	H	H	O

a) O = Oxalsäurediester, B = Benzoesäureester

Die stickstoffhaltigen Radikale 81 und 82 wurden durch reduktive Spaltung der Benzoesäureester 81a und 82a erhalten, die ausgehend von 2-Brompyridin, bzw. 2-Bromthiazol auf die übliche Weise hergestellt wurden.



3.3.2. 2-Furyl-di-tert.-butylmethyl 78

Abb. 21 zeigt das ESR-Spektrum des 2-Furyl-di-tert.-butylmethyl-Radikals 78. Dem Spektrum von 78 ist das breite, nicht aufgelöste Spektrum des bei der reduktiven Spaltung des Benzoesäureesters 78a entstehenden Benzoat-ARs überlagert, die Spektrenanalyse wird dadurch jedoch nicht erschwert. Es lassen sich folgende Kopplungskonstanten für 78 ermitteln: a^H = 0,30 G (18H), a^H = 1,35 G (1H), a^H = 3,73 G (1H) und a^H = 5,23 G (1H).

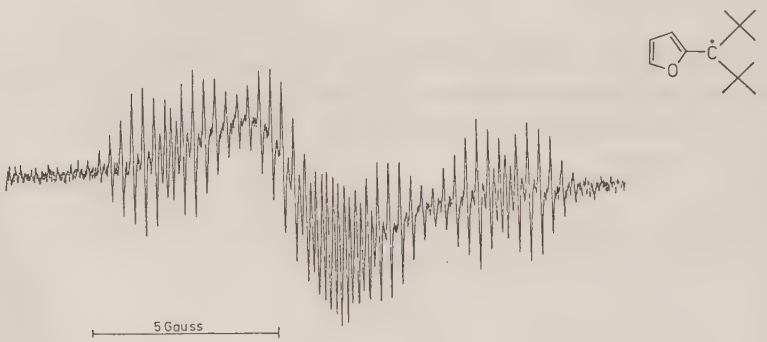
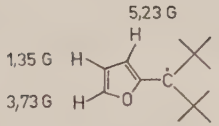
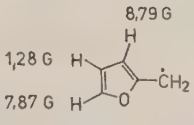


Abb. 21: ESR-Spektrum von 78

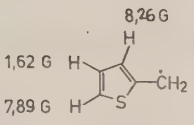
Aufgrund der Anzahl der koppelnden Kerne läßt sich a^H = 0,30 G den Protonen der tert.-Butylgruppen zuordnen. Dieser kleine Wert von $a^H_{C(CH_3)_3}$ sowie die verhältnismäßig großen Kopplungskonstanten der Ringprotonen weisen, zusammen mit der geringen Beständigkeit von 78, auf eine unvollständige Verdrillung hin. Unter der Annahme, daß gleiche Verdrillungswinkel die gleiche prozentuale Abnahme der Ringkopplungskonstanten des ebenen Furylradikals 97 hervorrufen wie beim verdrillten Benzylradikal [43] (vergl. hierzu Abschnitt 2.1.3., S. 22 und Abb. 9, S. 24), läßt sich für 78 ein Verdrillungswinkel von 48 - 55° abschätzen.



78



97



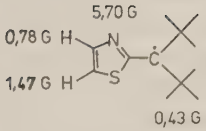
98

Da beim ebenen Furylradikal 97 [94)95)] wie auch beim Thienylanalogen 98 [92)] die größte Kopplungskonstante jeweils dem Proton an C_3 zukommt, erscheint es sinnvoll, für 78 die gleiche Zuordnung zu treffen.

Es war bisher nicht möglich, 78 in Konzentrationen zu erzeugen, die die Ermittlung von ^{13}C-Kopplungskonstanten in Proben mit natürlicher Isotopenverteilung gestatten.

3.3.3. 2-Thiazolyl-di-tert.-butylmethyl 82

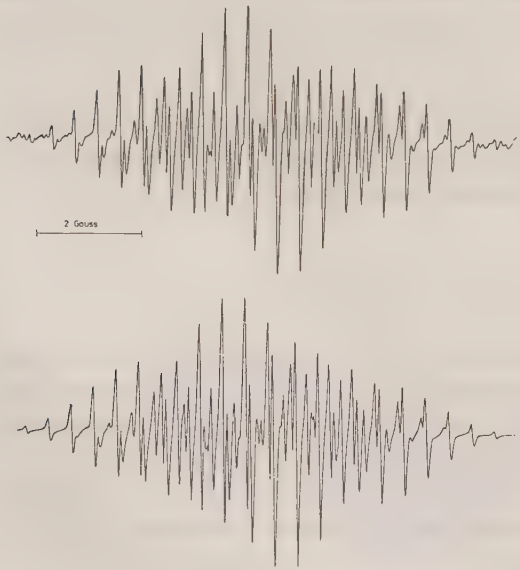
Wie 78 konnte auch das 2-Thiazolyl-di-tert.-butylmethyl-Radikal 82 nur in verhältnismäßig geringen Konzentrationen erzeugt werden, obwohl die für diese Verbindungen gefundenen Kopplungskonstanten ($a^H_{C(CH_3)_3}$ = 0,43 G; $a^H_{C_4\text{-}H}$ = 0,72 G; $a^H_{C_5\text{-}H}$ = 1,47 G; a^N = 5,70 G) auf eine merkliche Verdrillung hinweisen, die aufgrund der sterischen Abschirmung des Radikalzentrums durch die tert.-Butylgruppen zu einer erhöhten Beständigkeit von 82 führen sollte.



Die Zuordnung der Kopplungskonstanten der Ringprotonen ist experimentell nicht gesichert, sie ergibt sich durch Vergleich mit den im folgenden beschriebenen Daten des Thienylradikals 3.

3.3.4. 2-Thienyl-di-tert.-butylmethyl-Radikale

Im Gegensatz zu 78 und 82 sind die Thienylradikale 3 und 87 - 94 über mehrere Tage beständig und gestatten die Aufnahme von ^{13}C-Satellitenspektren. Die Abbildungen 22 - 25 zeigen die hervorragend aufgelösten ESR-Spektren der Radikale 3, 87, 88 und 94,



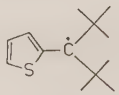


Abb. 22: ESR-Spektrum von 3 (oben) und Computersimulation (unten)

zusammen mit Computersimulationen mit den in Tab. 13 (s.S.83) aufgeführten Kopplungskonstanten. Der Vergleich der Daten von 3 mit denen der deuterierten oder alkylsubstituierten Derivate 88 und 91 - 94 gestattet die eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten der Ringprotonen. Man findet für 3, daß die größte Kopplungskonstante a^H = 2,09 G dem Proton an C_5 zugeordnet werden muß, a^H = 1,63 G dem Proton an C_3. Gegenüber dem ebenen Thienylmethyl 98 ist also eine Umkehr in der relativen Größe dieser beiden Kopplungen eingetreten. Für die tert.-Butyldeuteronen von 87 findet man den erwarteten (g_H:g_D = 5,5854 : 0,8574 = 6,514:1) kleineren Wert $a^D_{C(CD_3)_3}$ = 0,07 G, während die Kopplungskonstanten der Thienylprotonen, wie anhand der Computersimulation gezeigt werden kann, mit denen von 3 identisch sind.

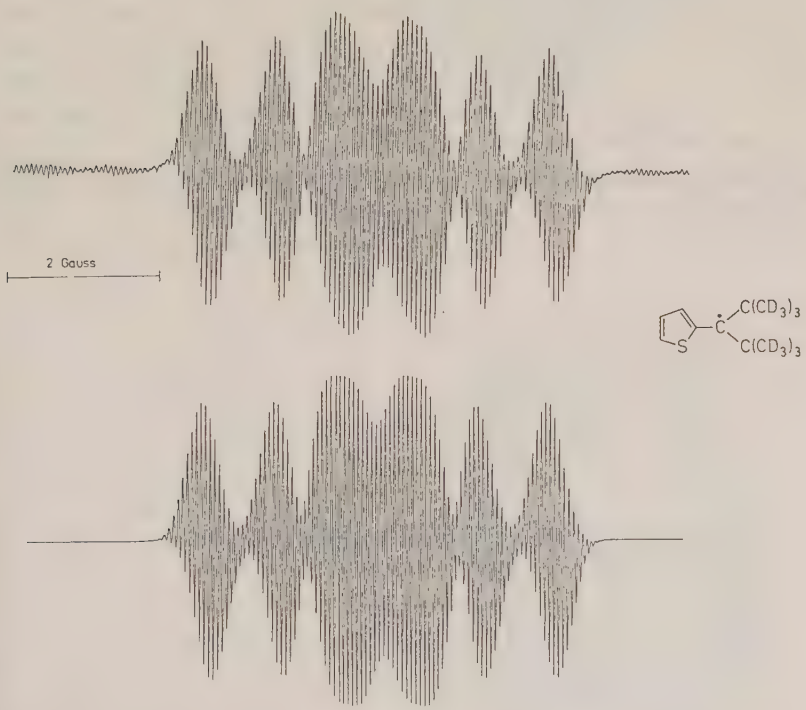


Abb. 23: ESR-Spektrum von 87 (oben) und Computersimulation (unten)

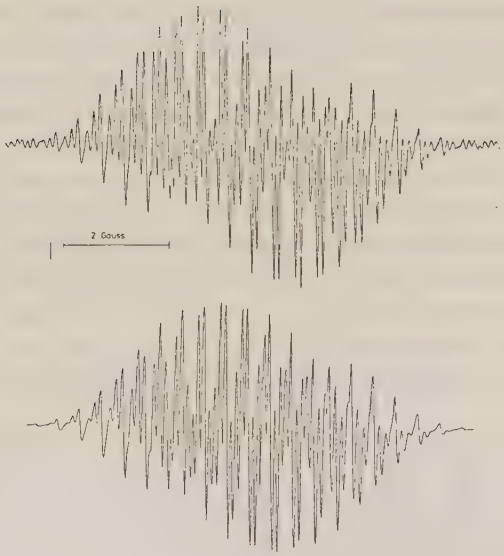


Abb. 24: ESR-Spektrum von 88 (oben) und Computersimulation (unten)

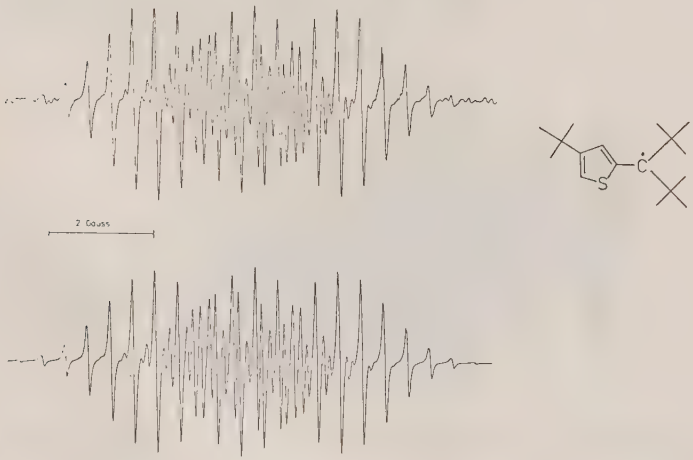


Abb. 25: ESR-Spektrum von 94 (oben) und Computersimulation (unten)

Die Analyse der Spektren der in 5-Stellung alkylsubstituierten Verbindungen 91 und 93 ist aufgrund der relativ großen Linienbreite nur durch Computersimulation möglich. Befriedigende Rekonstruktionen werden mit den in Tab. 13 aufgeführten Kopplungskonstanten erhalten.

Durch Aufnahme der ESR-Spektren von konzentrierten Lösungen der Radikale mit hoher Verstärkung und hoher Modulationsamplitude können die bereits am Rande der Protonenspektren angedeuteten ^{13}C-Satellitenspektren vermessen werden. Abb. 26 zeigt das ^{13}C-Spektrum von 3 zusammen mit dem um den Faktor 100 verkleinerten Hauptspektrum. Die Ermittlung der Kopplungskonstanten von 3 bereitet Schwierigkeiten, da die einzelnen Satelliten infolge der relativ großen Breite der Protonenspektren stark überlappen. Im verstärktem Maße ist dies bei den alkylsubstituierten Derivaten 91 und 93 der Fall (vergl. Abb. 27). Ersetzt man die Protonen von 3 durch Deuterium, verringert sich die Ausdehnung der ESR-Spektren erheblich. Die Überlappung der ^{13}C-Satelliten wird dadurch verringert, während sich gleichzeitig das Signal/Rausch-Verhältnis aufgrund der kleineren Spektrenbreite verbessert. Beide Effekte sind für die Ermittlung der ^{13}C-Kopplungskonstanten von Vorteil; es wurden deshalb die

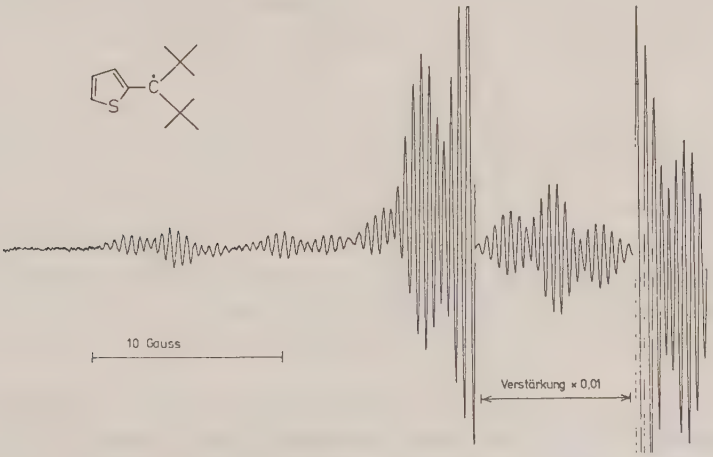


Abb. 26: Tieffeld-Bereich des ESR-Spektrums von 3 bei hoher Verstärkung

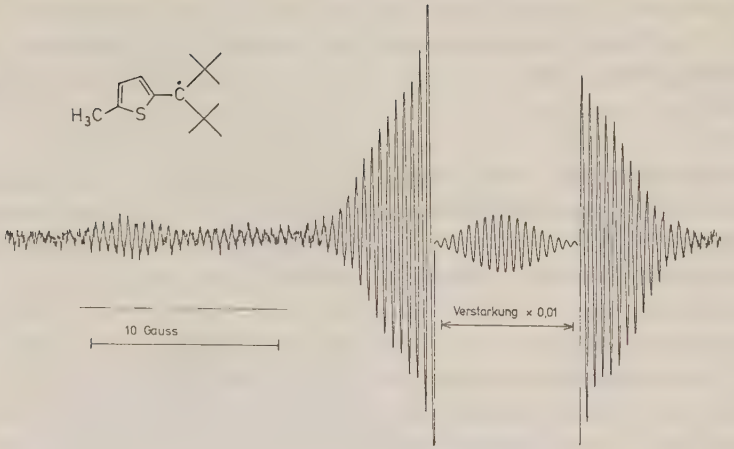


Abb. 27: Tieffeldbereich des ESR-Spektrums von 91 bei hoher Verstärkung

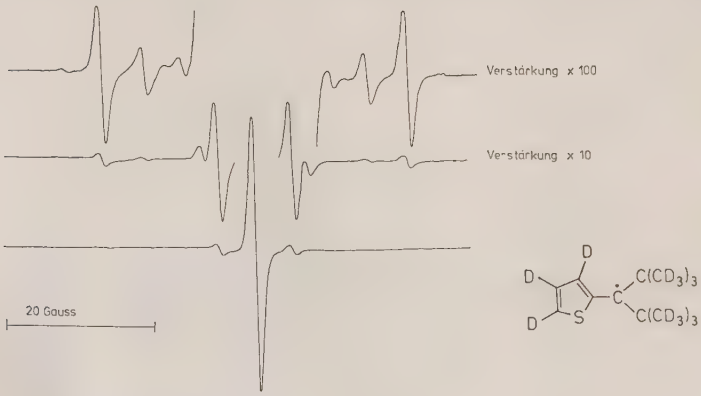


Abb. 28: ESR-Spektrum von 90 bei hoher Verstärkung

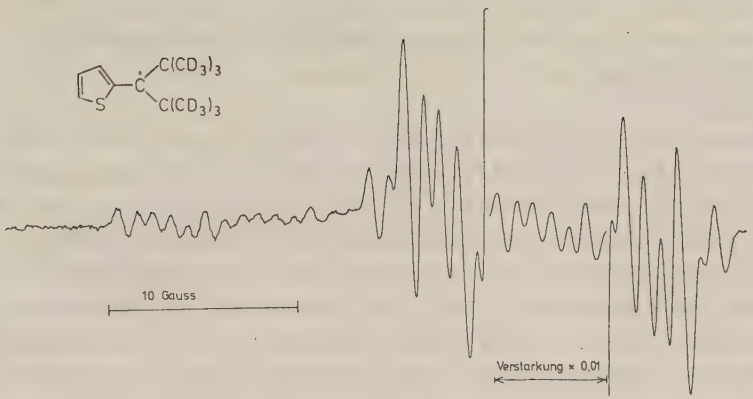


Abb. 29: Tieffeldbereich des ESR-Spektrums von 87 bei hoher Verstärkung

deuterierten Radikals 87, 89 und 90 hergestellt und vermessen. Besonders eindrucksvolle Satellitenspektren können im Falle der perdeuterierten Verbindung 90 erhalten werden (s. Abb. 28).

Die Analyse der ^{13}C-Satellitenspektren der Thienylradikale wird am Beispiel von 90 beschrieben; auf der Basis des für 90 erhaltenen Satzes von Kopplungskonstanten werden die in Tab. 13 (s.S.83) aufgeführten Daten der Radikale 3 und 87 - 94 zugeordnet.

Aus dem ^{13}C-ESR-Spektrum von 90 lassen sich die folgenden Kopplungskonstanten ermitteln: a^C = 41,4 G (1C); a^C = 14,0 G (2C); a^C = 10,0 G (6C). a^C = 41,4 G muß dem exocyclischen π-Zentrum zugeordnet werden, a^C = 10,0 G aufgrund der Anzahl der koppelnden Kerne den Methyl-C-Atomen der tert.-Butylgruppen. Die Zuordnung der restlichen Kopplungskonstanten (a_2^C, a_3^C = 14,0 G, vergl. Tab. 13) wird in Abschnitt 3.4.1. (s.S.82) erläutert.

Im Spektrum von 90 sind zusätzlich schwache Signale im Abstand von 20,0 G, bzw. 15,0 G zum Hauptspektrum zu beobachten. Intensität und Abstand der Satelliten bei 20,0 G lassen erkennen, daß es sich um die äußeren Linien des Tripletts handelt, das

durch Kopplung mit zwei ^{13}C-Kernen mit $a^{C}_{C(\underline{C}H_3)_3}$ = 10,0 G hervorgerufen wird; für diese Signale läßt sich eine Intensität von 0,045 % des Hauptspektrums errechnen.

In Radikalen vom Typ 90 besteht die Möglichkeit zur π-σ-Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die C_2-S-σ-Bindung, es sollten deshalb gegebenenfalls ^{33}S-Satellitenspektren zu beobachten sein. Der natürliche Isotopengehalt an ^{33}S beträgt 0,74 %, aufgrund des Kernspins I = 3/2 sind 4 Teilspektren zu erwarten, von denen jedes lediglich 0,185 % der Intensität des Hauptspektrums besitzt. Es sind bisher keine Beispiele von ^{33}S-Kopplungen in organischen Radikalen mit β-S und nur wenige Beispiele mit α-S bekannt, die von Proben mit natürlicher Isotopenverteilung erhalten wurden [96)-98)]. Die Intensitäten der bereits erwähnten Satelliten im Abstand von 15,0 G zum Hauptspektrum lassen darauf schließen, daß es sich bei diesen Signalen um die (m_I = -3/2)-, bzw. (m_I = +3/2)-Teilspektren der Kopplung mit ^{33}S handelt, woraus sich eine Kopplungskonstante a^S = 10,0 G ableiten läßt.

3.3.5. 2-Selenophenyl-di-tert.-butylmethyl-Radikale

Die ESR-Spektren von 4 und 95 (s. Abb. 30) sind aufgrund von Überlagerungen der einzelnen Signale sowie der relativ großen Linienbreite nicht eindeutig analysierbar. Durch Vergleich der Spektren von 4 und 95 läßt sich die Deuteriumkopplungskonstante von 95 zu ca. 0,4 G abschätzen, was auf eine Protonenkopplung von ca. 2,5 G schließen läßt. Durch Deuterieren der tert.-Butylgruppen lassen

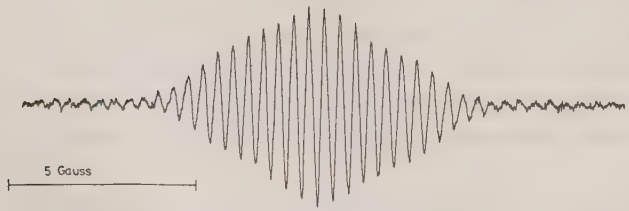
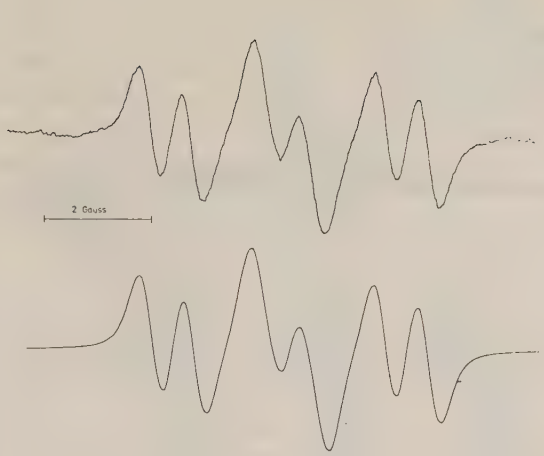


Abb. 30: ESR-Spektrum von 4



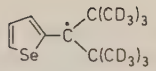


Abb. 31: ESR-Spektrum von 96 (oben) und Computersimulation (unten)

sich die Überlappungen soweit verringern, daß eine zweifelsfreie Analyse möglich wird. Eine deckungsgleiche Computersimulation für das Spektrum von 96 (s. Abb. 31) wird mit dem folgenden Satz von Kopplungskonstanten erhalten: a^H = 2,37 G (1H); a^H = 2,06 G(1H); a^H = 0,80 G (1H).

Die Analyse der bei hoher Verstärkung zu beobachtenden Satellitenspektren von 4 und 95 (s. Abb. 32) wird ebenfalls stark erschwert, da die einzelnen Satelliten stark überlappen. Beim deuterierten Radikal 96 (s. Abb. 33) können aufgrund der geringeren Ausdehnung des Hauptspektrums alle Kopplungskonstanten zweifelsfrei ermittelt werden: a^{Se} = 46,0 G (1Se); a^C = 40,5 G (1C); a^C = 14,5 G (2C); a^C = 9,8 G (6C). Die Kopplungskonstanten von 46,0 G muß aufgrund der beobachteten Intensität der Kopplung mit ^{77}Se in natürlicher Konzentration zugeordnet werden (7,58 % ^{77}Se, I = 1/2), die Zuordnung der ^{13}C-Kopplungskonstanten erfolgt analog zu den Thienylradikalen.

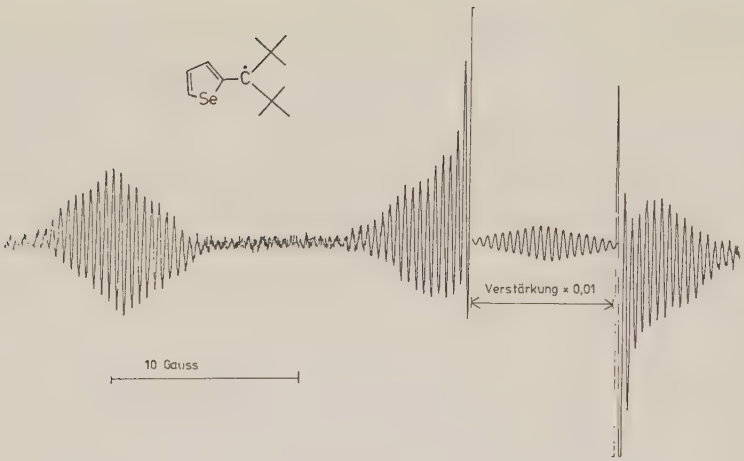


Abb. 32: Tieffeld-Bereich des ESR-Spektrums von 4 bei hoher Verstärkung

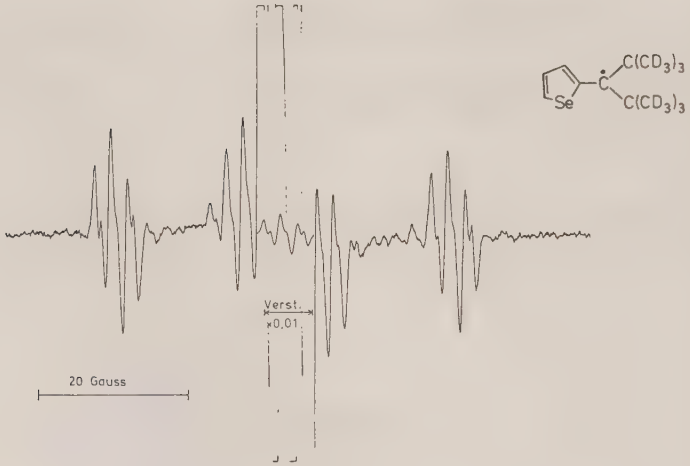


Abb. 33: ESR-Spektrum von 96 bei hoher Verstärkung

3.3.6. 2-Pyridyl-di-tert.-butylmethyl 81

Das ESR-Spektrum des durch reduktive Spaltung des Benzoesäureesters 81a erhaltenen Radikals 81 (s. Abb. 34) zeigt eine 1:1:1-Aufspaltung von a^N = 7,5 G, die der Kopplung mit dem Pyridyl-Stickstoff zuzuordnen ist. Dem Spektrum kann weiterhin die Kopplungskonstante

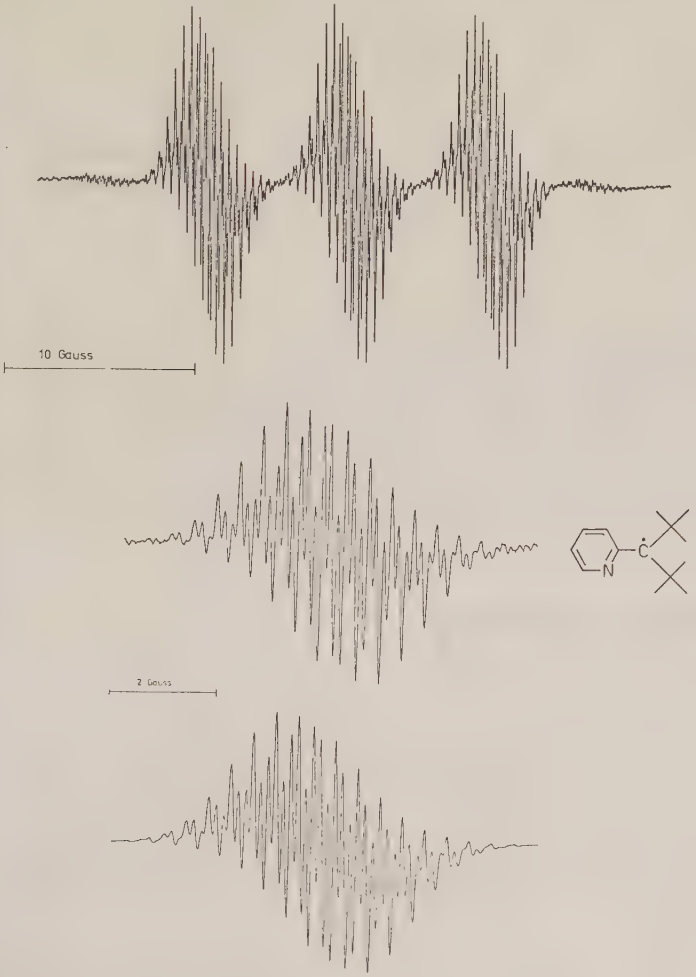
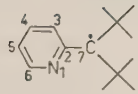


Abb. 34: ESR-Spektrum von 81 (oben), gespreiztes Teilspektrum (Mitte) und Computersimulation (unten)

der 18 tert.-Butylprotonen entnommen werden: $a^{H}_{C(CH_3)_3}$ = 0,43 G. Die Ermittlung der Kopplungskonstanten der Ringprotonen gelingt durch Computersimulation, eine befriedigende Rekonstruktion wird mit folgendem Satz von Kopplungskonstanten erhalten:



a^{N} = 7,5 G

$a^{H}_{C(CH_3)_3}$ = 0,43 G

a^{H} = 0,28 G
a^{H} = 0,55 G
a^{H} = 0,70 G
a^{H} = 0,74 G

} Kopplungen der Phenylprotonen

Aus dem bei hoher Verstärkung aufgenommenen ESR-Spektrum können die folgenden ^{13}C-Kopplungskonstanten ermittelt werden: a^{C} = 43,7 G (1C); a^{C} = 11,0 G (6C). Die Zuordnung dieser Kopplungskonstanten erfolgt auf die übliche Weise. Weitere ^{13}C-Kopplungskonstanten konnten nicht abgelesen werden, da die entsprechenden Satelliten durch Überlagerungen verdeckt werden.

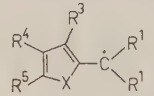
3.4. Diskussion der ESR-Daten

3.4.1. Stereochemie der Radikale

Während für 2-Furyl-di-tert.-butylmethyl 78 aufgrund der Kopplungskonstanten der Ringprotonen ein Verdrillungswinkel von 48 - 55° abgeschätzt werden kann, müssen die heterocyclischen Benzylanaloga 3, 4 und 87 - 96 aufgrund ihrer ^{13}C-Kopplungskonstanten wie auch der relativ kleinen Protonenkopplungen stark verdrillt sein.

Die Kopplungskonstanten des exocyclischen Radikalzentrums sowie $a^{C}_{C(\underline{C}H_3)_3}$ sind ein direktes Maß für die Spindichte an diesem

Tab. 13: ESR-Daten der Radikale 3, 4, 78 und 87 - 96



Radikal	X	a^R/Gauss R^1	R^3	R^4	R^5	a^X/G	a^C/Gauss C(t-Bu)$_2$	C($\underline{C}H_3$)$_3$	C_2	C_3	g-Faktor
78	O	0,30[a]	5,23	1,35	3,73	-		f)			
3	S	0,45[a]	1,64	0,98	2,09	10,1[g]	41,9	9,9	14,2	14,2	2.0026
87	S	0,07[b]	1,65	0,99	2,09	10,1[g]	41,5	10,1	14,1	14,1	2.0026
88	S	0,45[a]	1,66	0,99	0,32[d]	9,7[g]	41,0	10,0	i)	i)	
89	S		c)			10,0[g]	41,7	10,0	i)	i)	
90	S		c)			10,0[g]	41,4	10,0	14,0	14,0	
91	S	0,45[a]	1,78	0,89	0,89[e]	f)	41,5	f)			2,0025
92	S	0,45[a]	1,63	0,16[e]	1,96	f)	f)	f)			2,0025
93	S	0,45[a]	1,78	0,89	-	9,7[g]	41,6	i)			2,0025
94	S	0,45[a]	1,63	-	1,96	f)	42,1	10,1	14,2	14,2	2,0025
4	Se	0,41[a]		c)		45,8[h]	i)	i)			
95	Se	0,41[a]		c)		45,8[h]	i)	i)			
96	Se	0,06[d]	2,06	0,80	2,37	46,0[h]	40,5	9,8	14,5	14,5	2,0036

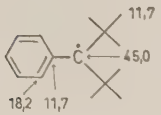
a) $a^H_{C(CH_3)_3}$ b) $a^D_{C(CD_3)_3}$ c) ESR-Spektrum nicht eindeutig analysierbar

d) a^D e) $a^H_{CH_3}$ f) keine interpretierbaren Satellitenspektren erhalten

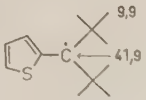
g) $a^{33}S$ i) durch stark überlappende Satellitenspektren kein sicheres Ablesen der ^{13}C-Kopplungskonstanten möglich

h) $a^{77}Se$

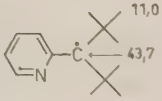
C-Atom, für die letzteren gilt die bekannte Beziehung $a^C_{C(\underline{C}H_3)_3} = B^C/2 \cdot \rho_C$ [90)91)] (vergl. hierzu auch Gl. (21), S.66). Der Vergleich mit den um 90° verdrillten Modellradikalen 1 und 84 ergibt, daß a^C_α und $a^C_{C(\underline{C}H_3)_3}$ bei den thienyl- oder selenophenyl-substituierten Radikalen deutlich kleiner sind als die entsprechenden Kopplungskonstanten von 1, bzw. 84, während beim 2-Pyridyl-di-tert.-butylmethyl 81 nur geringfügig kleinere Werte gefunden werden, die auf nahezu vollständige Verdrillung schließen lassen.



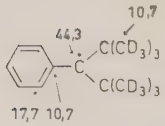
1



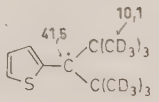
3



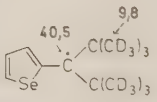
81



84



87



96

Die starke Verdrillung in 81 läßt darauf schließen, daß in dieser Verbindung der Raumbedarf der (-N=)-Gruppierung vergleichbar mit dem von -CH= ist.

Die weitgehend ebene Konformation des Furylradikals 78 kann auf die am Verknüpfungs-C-Atom stark aufgeweiteten Bindungswinkel von Furan zurückgeführt werden (vergl. Tab. 9 auf S.57). Bei den Thienyl- und Selenophenyl-Radikalen wird zusätzlich zu den kleineren Bindungswinkeln an C_2 die stärkere sterische Wechselwirkung mit den gegenüber O voluminöseren Heteroatomen S und Se wirksam (Die Länge der C-O-Bindung in Furan beträgt 1,362 Å gegenüber 1,714 Å für C-S und 1,855 Å für C-Se in Thiophen, bzw. Selenophen; die Wirkungsradien von S und Se sind erheblich größer als von O [85)-87)].). Dies führt zu der beobachteten starken Verdrillung der Radikale vom Typ 3 und 4.

Für das 2-Thiazolyl-di-tert.-butylmethyl 82 ist aufgrund der oben geforderten Äquivalenz von -N= und -CH= ein den Thienylradikalen entsprechender Verdrillungswinkel zu fordern. Die Größenordnung der gefundenen H-Kopplungskonstanten bestätigt diese Annahme.

In den verdrillten Benzylen 84 und 1 werden Kopplungskonstanten von 17,7 G, bzw. 18,2 G für die ortho-C-Atome C_3 sowie 10,7 G, bzw. 11,7 G für das Verknüpfungs-C-Atom C_2 gefunden. a_3^C kommt durch Hyperkonjugation mit den C_2-C_3-σ-Bindungen zustande. Bei nur partieller Verdrillung in den Radikalen vom Typ 3 und 4 (X=S,Se) werden die Voraussetzungen für wirksame π-σ-Delokalisierung verschlechtert, da einerseits Spindichte ϱ_C vom exocyclischen π-Zentrum infolge Konjugation abgezogen wird, zum anderen das winkelabhängige Glied der Beziehung $a_3^C = B^C \cdot \cos^2\theta\, \varrho_C$ [90)91)] kleiner wird. Wir ordnen daher den "ortho"-C-Atomen C_3 der Thienyl- und Selenophenyl-Radikale die Kopplungskonstanten a_3^C = 14,0 - 14,5 G zu (vergl. Tab. 13).

^{13}C-Kopplungskonstanten a_i^C sind über die Karplus-Fraenkel-Beziehung (23) [99)] mit der Spindichte ϱ_i am betreffenden C-Atom C_i sowie der Spindichte ϱ_j an den Nachbaratomen X_j verknüpft:

$$a_i^C = (-12{,}7 + \sum_i Q^C_{C_i\text{-}X_j})\varrho_i + \sum_j Q^C_{X_j\text{-}C_i}\varrho_j \qquad (23)$$

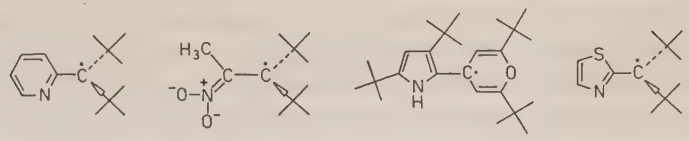
Für die Kopplungskonstanten a_2^C der Radikale vom Typ 3 und 4 ergibt sich somit:

$$a_2^C = (-12{,}7 + Q^C_{C_2\text{-}C_3} + Q^C_{C_2\text{-}C_6} + Q^C_{C_2\text{-}X})\varrho_{C_2} + \varrho_X Q^C_{X\text{-}C_2} + \varrho_{C_3} Q^C_{C_3\text{-}C_2} + \varrho_{C_6} Q^C_{C_6\text{-}C_2}$$

Die unbekannten Parameter $Q^C_{C\text{-}X}$ und $Q^C_{X\text{-}C}$ (X=S,Se) sind möglicherweise größer als die entsprechenden Werte $Q^C_{C\text{-}C}$, woraus sich eine gegenüber den entsprechenden Werten von 1 und 84 größere Kopplungskonstante für C_2 ableitet. Wir ordnen daher die verbleibende Kopplungskonstante a^C = 14,0 - 14,5 G der Thienyl- und Selenophenyl-Radikale diesem C-Atom C_2 zu (vergl.Tab.13).

3.4.2. C-X-Hyperkonjugation

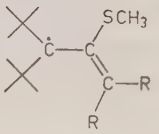
In den verdrillten, heterocyclisch substituierten Radikalen vom Typ 3, 4 und 81 können Aufspaltungen beobachtet werden, die durch Kopplungen mit den Heteroatomen infolge C-X-Hyperkonjugation verursacht werden. a^N = 7,5 G von 81 ist die bisher größte auf C-N-Hyperkonjugation in verdrillten π-Radikalen beruhende Stickstoffkopplung (vergl. hierzu die entsprechenden Werte der ebenfalls um 90° verdrillten Radikale 99 [100] und 100 [101]);



a^N:	7,5 G	6,3 G	2,9 G	5,5 G
	81	99	100	82

die kleine Kopplung von 100 folgt aus der geringen Spindichte am Verknüpfungs-C-Atom des Pyryl-Rings). Die gegenüber 81 und 99 kleinere Stickstoffkopplung von 82 bestätigt die für dieses Radikal geforderte, geringere Verdrillung, durch die die Voraussetzungen zur C-N-Hyperkonjugation verschlechtert werden.

Bei den Thienylradikalen vom Typ 3 konnten Aufspaltungen beobachtet werden, die als Folge der Kopplung mit ^{33}S in natürlicher Konzentration interpretiert wurden. C-S-Hyperkonjugation in verdrillten π-Radikalen konnte somit erstmals nachgewiesen werden. Desgleichen wurden bei den Selenophenylradikalen Satellitenspektren beobachtet, die auf der Kopplung mit ^{77}Se beruhen (In offenkettigen Radikalen vom Typ 101, die von W. Ahrens durch Addition von photolytisch erzeugten Methylthiyl-Radikalen an 1,1-Di-tert.-butylallen erhalten wurden, konnten dagegen trotz Deuterierung der tert.-Butylgruppen (vergl. S.75) keine ^{33}S-



101

Satellitenspektren beobachtet werden, obwohl 101 nach den ^{13}C-Kopplungskonstanten stärker verdrillt ist als die Radikale vom Typ 3 [102].

3.4.3. π-σ-Delokalisierung in verdrillten Thienylradikalen

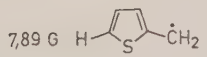
In ebenen π-Radikalen sind die Kopplungskonstanten $a^H_{C_i-H}$ und $a^H_{C_i-CH_3}$ ein Maß für die Spindichte an C_i. Gemäß den Gleichungen (24) und (25) findet man für neutrale und negativ geladene Radikale, daß die Kopplungskonstante eines H-Atoms an C_i dem Betrage nach etwa gleich groß ist wie die Methylprotonenkopplung $a^H_{C_i-CH_3}$ [100)103)].

$$a^H_{C_i-H} = Q_{C_i-H} \cdot \varrho_{C_i} \qquad Q_{C_i-H} = -23 \text{ bis } -27 \text{ G} \qquad (24)$$

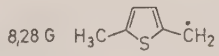
$$a^H_{C_i-CH_3} = Q_{C_i-CH_3} \cdot \varrho_{C_i} \qquad Q_{C_i-CH_3} = 29 \text{ G bei Neutralradikalen} \qquad (25)$$

$$\left| a^H_{C_i-H} \right| \approx \left| a^H_{C_i-CH_3} \right| \qquad (26)$$

Der Vergleich der Kopplungskonstanten der ebenen π-Radikale 98 und 102 verdeutlicht Beziehung (26) [92].



98

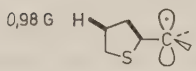


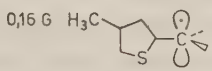
102

Für die Kopplungskonstanten der Protonen in 4- und 5-Stellung von 3 ist neben dem auf Spinpolarisation zurückzuführenden Anteil $a^H_{Spinpol.}$ ein weiterer Anteil $a^H_{\pi-\sigma}$ infolge π-σ-Delokalisierung zu erwarten.

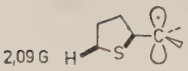
$$a^H = a^H_{Spinpol.} + a^H_{\pi-\sigma} \qquad (27)$$

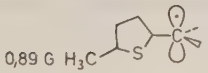
Durch Vergleich der Kopplungskonstanten von 3 mit den entsprechenden Methylkopplungen der in 4-, bzw. 5-Stellung methylierten Derivate 91 und 92 sollten sich daher die Anteile $a^H_{Spinpol}$ und $a^H_{\pi-\sigma}$ abschätzen lassen, da die Methylprotonenkopplungen durch





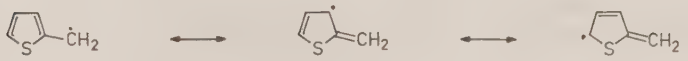
$a^H_{\pi-\sigma}$ = 0,98 G - 0,16 G = 0,82 G





$a^H_{\pi-\sigma}$ = 2,09 G - 0,89 G = 1,20 G

π-σ-Delokalisierung nicht beeinflußt werden und somit ein Maß für die π-Spindichte an C_4, bzw. C_5 sind. Im Falle von 92 findet man $a^H_{CH_3}$ = 0,16 G. Die entsprechende Protonenkopplungskonstante $a^H_{C_4-H}$ = 0,98 G von 3 (s. Tab. 13, S. 83) ist also fast ausschließlich auf π-σ-Delokalisierung zurückzuführen, da, wie anhand der Resonanzformeln des ebenen Thienylmethyls zu erwarten ist, π-π-Konjugation infolge unvollständiger Verdrillung die Spindichte an C_4 nicht merklich erhöht.

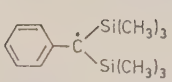


Demgegenüber läßt $a^H_{CH_3}$ = 0,89 G von 91 auf einen erheblichen Anteil an π-Spindichte an C_5 schließen, wodurch die Forderung nach einer unvollständigen Verdrillung der Radikale vom Typ 3 gestützt wird. Der auf π-σ-Delokalisierung hinweisende Differenzbetrag 2,09 G - 0,89 G = 1,20 G ist jedoch deutlich größer als im Falle des Protons an C_4 (0,98 G - 0,16 G = 0,82 G); π-σ-Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über die C_2-S-σ-Bindung ist also wirkungsvoller als über die C_2-C_3-σ-Bindung

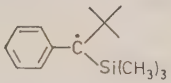
Dieser Befund steht im Einklang mit der im Abschnitt 1. diskutierten Erwartung starker π-σ-Wechselwirkungen infolge der gegenüber C-C-Bindungen angehobenen Energie des C-S-σ-Bindungsorbitals.

4. α-tert.-Butyl-α-trimethylsilylbenzyl-Radikale

Während für das Di-tert.-butylbenzyl-Radikal 1 ein Verdrillungswinkel von 90° nachgewiesen werden konnte [1)3)], sind Radikale mit sterisch weniger anspruchsvollen Alkylsubstituenten am spintragenden C-Atom nur maximal 55° verdrillt [2)] (vergl. auch Tab. 4, S. 23), der für π-σ-Wechselwirkungen interessante Bereich von 60 - 90° konnte bisher nicht abgedeckt werden. Es wurde vermutet, daß der Verdrillungswinkel des tert.-Butyl-trimethylsilylbenzyl-Radikals 104 in diesem Bereich liegen könnte.



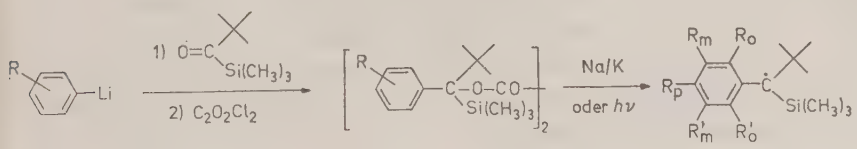
103



104

(Für das α,α-Bis-(trimethylsilyl)-benzyl 103 konnte ein Verdrillungswinkel von 45° nachgewiesen werden.)

Durch Umsetzung von entsprechend substituiertem Phenyllithium mit Pivaloyl-trimethylsilan ("tert.-Butyl-trimethylsilyl-keton") [105)] und anschließende Veresterung des entstehenden Carbinolats mit Oxalylchlorid konnten die im folgenden aufgeführten Oxalsäurediester erhalten und mit Na/K-Legierung oder photolytisch zu den entsprechenden Radikalen gespalten werden.



104a - 111a

104 - 111

	R_o, R_o'	R_m, R_m'	R_p
104	H	H	H
105	H	H	D
106	H	D	H
107	D	D	H
108	D	D	D
109	H	H	t-Bu
110	H	t-Bu	H
111	H	H	F

Abb. 35 zeigt das hervorragend aufgelöste ESR-Spektrum von 104, das durch reduktive Spaltung des Oxalsäurediesters 104a erhalten wurde. Dem Spektrum können folgende Kopplungskonstanten entnommen werden: a^H = 0,29 G für 9 äquivalente Protonen, a^H = 0,35 G für ebenfalls 9 äquivalente Protonen, die wir den Protonen der Trimethylsilylgruppe (0,29 G), bzw. den tert.-Butylprotonen (0,35 G) zuordnen.

Die Ermittlung der Kopplungskonstanten der aromatischen Protonen erwies sich infolge des überaus komplizierten Aufspaltungsmusters (theoretisch sind 1800 Linien zu erwarten) als schwierig; es wurden daher die deuterierten und alkylsubstituierten Derivate 105 - 110 hergestellt. Während von 107, 108 und 109 nicht analysierbare Spektren erhalten wurden, können durch Vergleich mit 105 und 106 folgende Kopplungskonstante für 104 erhalten werden: a_o^H = 1,66 G; a_m^H = 1,24 G; a_p^H = 0,71 G. Der ungewöhnlich kleine Wert von a_p^H konnte durch die Daten des fluorierten Radikals 111 bestätigt werden. Da für die para-Position von 111 keine Hyperkonjugationsanteile zu erwarten sind, sollte a^F proportional zu a_p^H sein. Durch Vergleich von Benzyl und p-Fluorbenzyl konnten Lloyd und Wood den Proportionalitätsfaktor a^F/a^H = 2,33 G ermitteln [106]. Der für 111 gefundene Wert a^F = 1,70 G läßt somit auf eine H-Kopplung von a_p^H = 1,70 : 2,33 G = 0,73 G schließen. Eine Computersimulation mit den für 104 aufgeführten Werten zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum.

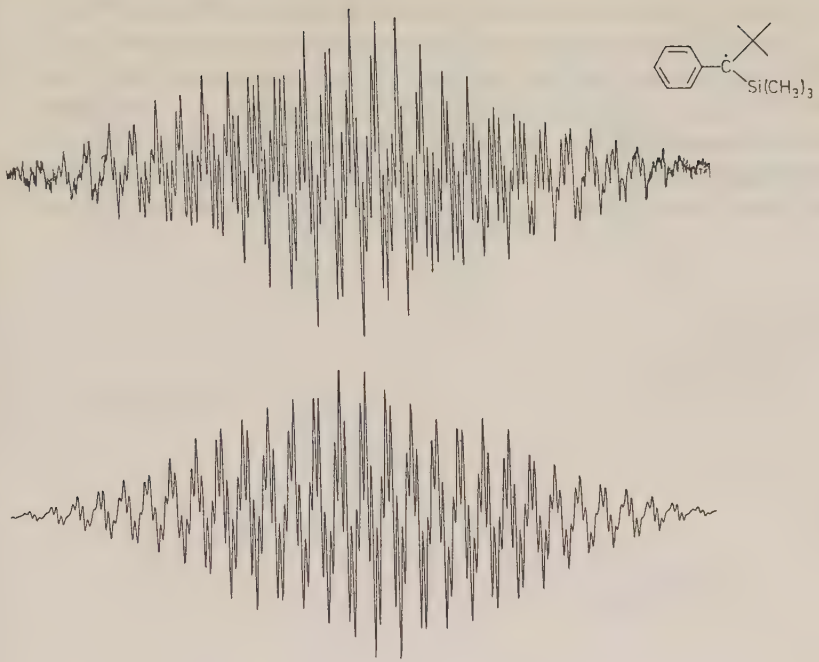


Abb. 35: ESR-Spektrum von 104 (oben) und Computersimulation (unten)

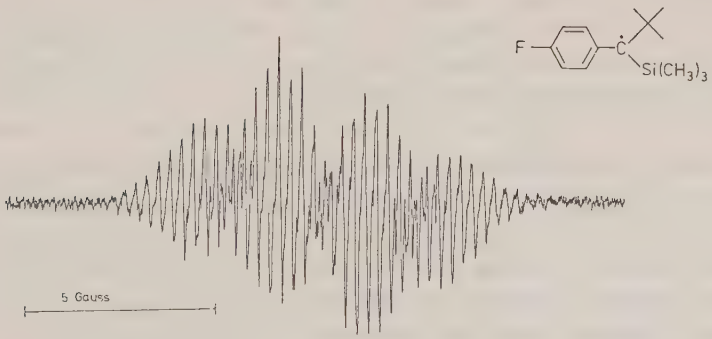


Abb. 36: ESR-Spektrum von 111

Aus den bei hoher Verstärkung aufgenommenen Spektren können ^{13}C- und ^{29}Si-Kopplungskonstanten der Radikale vom Typ 104 erhalten werden. Für 104 ordnen wir die Kopplungen wie folgt zu: a^C = 33,5 G dem exocyclischen π-Zentrum C_1; ein weiteres Satellitenspektrum mit a = 14,8 G für Kerne mit I = 1/2 der Kopplung mit ^{29}Si in natürlicher Konzentration (4,71 % ^{29}Si). Die Intensität dieses Satellitenspektrums ist größer als für

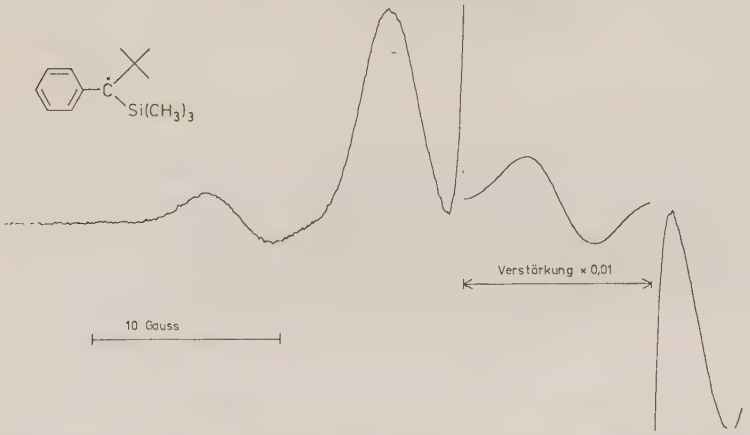


Abb. 37: Tieffeld-Bereich des ESR-Spektrums von 104 bei hoher Verstärkung

die Kopplung mit einem Si-Kern zu erwarten ist; es ist daher zu vermuten, daß diesen Signalen weitere ^{13}C-Satelliten der Methyl-C-Atome der tert.-Butylgruppen und der ortho-C-Atome des Phenylsubstituenten überlagert sind.

Wenn der in den meta-Positionen tert.-butylsubstituierte Oxalsäurediester 110a mit Na/K-Legierung gespalten wurde, konnte neben den Signalen von 110 das Spektrum eines weiteren Radikals beobachtet werden, für das die folgenden Kopplungskonstanten ermittelt wurden: a^H = 0,23 G (9H), a^H = 4,33 G (2H); a^H = 5,00 G (1H) (s. Abb. 38). Dieses Aufspaltungsmuster ließ vermuten, daß es sich um das durch Umlagerung entstandene Ketyl-Radikal 110b handelt.

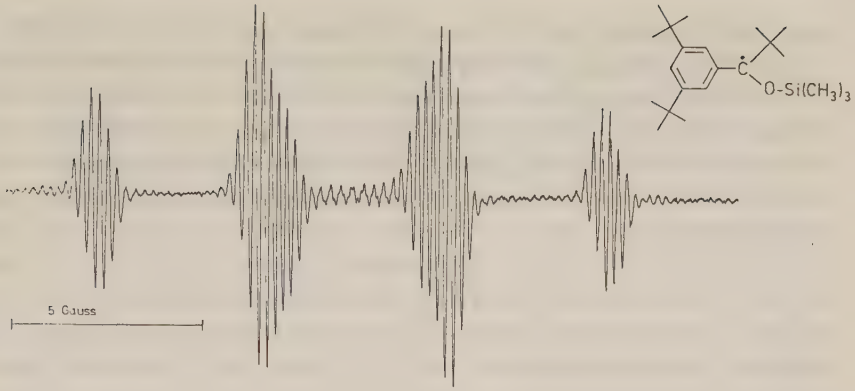
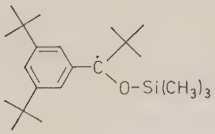
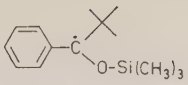


Abb. 38: ESR-Spektrum von 110b



110b



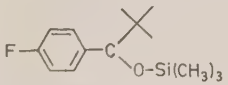
112

Der Vergleich der ESR-Daten von 110b mit den Konstanten des von Neumann und Ziebarth beschriebenen Radikals 112 [107] ($a^H_{C(CH_3)_3}$ = 0,24 G; a^H_o = 4,45 G, a^H_m = 1,67 G, a^H_p = 5,13 G) stützt diese Vermutung. Durch Anlagerung von photolytisch erzeugten Trialkylsilylen und Trialkylstannylen an 3,5-Di-tert.-butylpivalophenon konnten Radikale erhalten werden, die ähnliche Kopplungskonstanten aufweisen wie 110b, so daß die für dieses Radikal geforderte Struktur als gesichert angesehen werden kann.

Durch Aufnahme des Spektrums von 110b mit hoher Verstärkung konnten weitere Kopplungskonstanten ermittelt werden: a^C = 30,8 G (1C), sowie 2 weitere Satellitenspektren, für die eine Intensität von ca. 2 % des Hauptspektrums gefunden wird mit Kopplungskonstanten von 11,7 G, bzw. 7,2 G. a^{Si} = 11,7 G

wird der Kopplung mit ^{29}Si zugeordnet; dieser Wert stimmt gut mit der von Neumann und Ziebarth gefundenen Kopplungskonstante a^{Si} = 11,3 G für 112 überein. Die verbleibende Kopplung a^{C} = 7,2 G ordnen wir den Methyl-C-Atomen der tert.-Butylgruppe zu, da sie in der Größenordnung liegt, die aufgrund der Beziehung $a^{C} = B^{C}/2 \cdot \varrho_{C}$ für ein partiell verdrilltes Radikal vom Typ 110b erwartet wird.

Bei der reduktiven Spaltung mit Na/K-Legierung konnten auch im Falle der Oxalester 109 und 111 die entsprechenden Umlagerungsprodukte beobachtet werden, für 111b wurden die folgenden Kopplungskonstanten ermittelt: $a^{H}_{C(CH_3)_3}$ = 0,23 G, a^{H}_{o} = 4,55 G, a^{H}_{m} = 1,60 G, a^{F} = 11,20 G.



111b

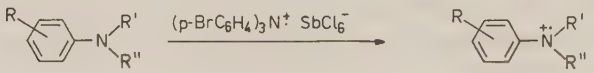
Wurden die Oxalester 109 - 111 photolytisch gespalten, so erhielt man während der Belichtung Gemische von Radikalen vom Typ 110 und 110b, nach Ausschalten der Lampe (Hg-Hochdrucklampe HBO 500) verschwanden die Signale der Umlagerungsprodukte, so daß die Spektren von 109 - 111 registriert werden konnten.

Aufgrund der für das α-tert.-Butyl-α-trimethylsilylbenzyl-Radikal 104 ermittelten Kopplungskonstanten muß für dieses Radikal ein Verdrillungswinkel gefordert werden, der wie erwartet zwischen denen des Di-tert.-butylbenzyls 1 (90°) und des α,α-Bis-(trimethylsilyl)-benzyls liegt. Zur Ermittlung des Verdrillungswinkels von Dialkylbenzylen wurden die para-H-Kopplungskonstanten mit Werten verglichen, die nach dem INDO-Verfahren berechnet wurden [2)43)] (vergl. S. 22). Dieses Verfahren würde im Falle von Verbindungen des Typs 104 zu einem Verdrillungswinkel von ca. 75° führen; infolge der π-Elektronenakzeptorwirkung der Me_3Si-Gruppe [108)] wird jedoch die Spindichteverteilung gegen-

über den Dialkylbenzylen gestört, so daß die Größe von a_p^H kein direktes Maß für den Verdrillungsgrad ist. Der Einfluß des Me_3Si-Substituenten kommt auch in der geringen Größe der Kopplungskonstante des exocyclischen π-Zentrums von nur 30,8 G zum Ausdruck. Dieser Wert ist deutlich kleiner als die entsprechenden Kopplungskonstanten von Dialkylbenzyl-Radikalen mit ähnlicher Konformation (vergl. die Daten des α-tert.-Butyl-α-iso-propylbenzyl-Radikals 34: a^C = 38,2 G, a_p^H = 2,18 G, $\varphi = 55^o$, s. Tab. 4 auf S. 23).

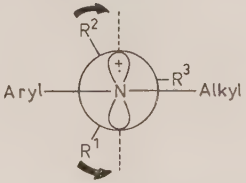
5. Zusammenfassung

I. Durch Oxidation mit Tris-(p-bromphenyl)-aminiumhexachloroantimonat im Durchfluß konnten Anilinium-Kationradikale mit sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten am Stickstoff hergestellt werden.



R',R'' = i-Pr , t-Bu , CMe_2-$(CH_2)_3$-Me_2C

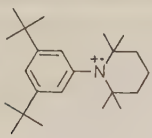
Der Vergleich der ESR-Daten mit denen der entsprechenden Benzyl-Radikale ergibt, daß sterische Hinderung durch voluminöse Gruppen R' und R'' in den stickstoffzentrierten Kationradikalen einen deutlich geringeren Einfluß auf die Spindichteverteilung und damit auf die Konformation ausübt als in den isoelektronischen Kohlenstoffanalogen. Zur Deutung der geringen Verdrillungswinkel wird eine Verzerrung der Geometrie der Alkylgruppen angenommen, die auf starke C-C-Hyperkonjugation des spintragenden



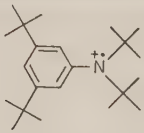
Orbitals mit den σ-Bindungsorbitalen der Alkylsubstituenten zurückgeführt wird. Dieser Effekt führt gleichzeitig zu einem Energiegewinn durch π-π-Delokalisierung infolge der weniger verdrillten Konformation der Kationradikale. Diese Hypothese wird durch die folgenden Befunde gestützt:

1) Aus den ESR-Daten der KRE $\underline{13}^{+\cdot}$ und $\underline{11}^{+\cdot}$ folgt eindeutig, daß $\underline{11}^{+\cdot}$ erheblich weniger verdrillt ist als $\underline{13}^{+\cdot}$, obwohl die ent-

sprechenden Benzyl-Radikale wie auch die diamagnetischen Grundkörper 11 und 13 praktisch gleichstark verdrillt sind. Zur Er-



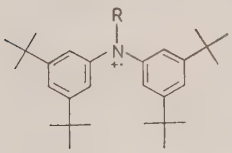
11^{+}



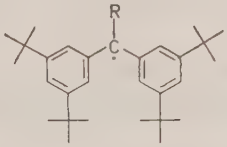
13^{+}

klärung dieser Diskrepanz wird eine durch den Piperidin-Ring fixierte Konformation von 11^{+} diskutiert, in der besonders starke C-C-Hyperkonjugation möglich ist. Die Einstellung einer ähnlichen Konformation für 13^{+} führt zu starken sterischen Wechselwirkungen der Alkylgruppen untereinander oder mit den o-Phenylprotonen, so daß die Verzerrung der Geometrie der Alkylgruppen in 13^{+} weniger stark wirksam wird als in 11^{+}.

2) Auch in Diarylaminium-KRen hat der Ersatz einer Methylgruppe am Zentralatom durch eine sterisch anspruchsvolle tert.-Butylgruppe einen erheblich kleineren Einfluß auf die Verdrillung als in den isoelektronischen Diphenylmethyl-Radikalen.



67^{+}, 68^{+}



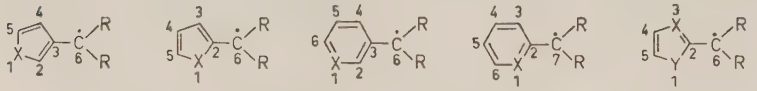
71, 72

67^{+}, 71 : R = t-Bu

68^{+}, 72 : R = Me

3) Demgegenüber hat die Einführung eines weiteren Arylrestes bei Stickstoff-KRen einen größeren Einfluß als bei den isoelektronischen Kohlenstoffanalogen. Dieser Befund steht im Einklang mit den gegenüber C-C-Bindungen kürzeren C-N-Bindungslängen, die bei Abwesenheit des oben erwähnten Effekts (Verzerrung der Molekülgeometrie infolge starker C-C-Hyperkonjugation) zu verstärkter sterischer Hinderung in Stickstoff-KRen führen sollten.

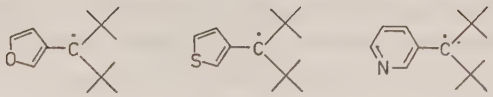
II. Durch Herstellung und reduktive Spaltung entsprechender Oxalsäurediester konnten erstmals heterocyclische Benzylanaloga mit voluminösen Alkylsubstituenten am exocyclischen C-Atom her-



R = t-Bu, t-Bu-d_9 X,Y = O,S,Se,N

gestellt werden. Die Konformation der Radikale wird anhand der ^{13}C- und ^{1}H-ESR-Kopplungskonstanten diskutiert.

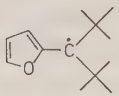
Die Radikale 79, 80 und 83 wurden hergestellt, um den Einfluß der gegenüber Phenyl geänderten geometrischen Parameter der heterocyclischen Reste zu untersuchen. Die ^{13}C-Kopplungskonstan-



79 80 83

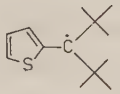
ten zeigen, daß diese Verbindungen vollständig oder nahezu vollständig um die C_α-Aryl-Bindungsachse verdrillt sind.

Aus den relativ zum α,α-Di-tert.-butylbenzyl-Radikal deutlich kleineren ^{13}C-Kopplungskonstanten für das exocyclische π-Zentrum der Radikale vom Typ 3 und 4 wird für diese Verbindungen ein kleinerer Verdrillungswinkel als 90° abgeleitet. Für 78 wird ein weiterer Rückgang der Verdrillung gefunden, der auf den gegenüber S und Se verringerten Raumbedarf von O zurückgeführt wird.

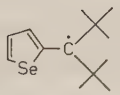


78

Für die Thienylradikale vom Typ 3 wurden die Ringprotonenkopplungskonstanten durch selektive Deuterierung zugeordnet. Eine Separierung der Anteile durch π-π-Delokalisierung, bzw. π-σ-Delokalisierung an diesen Kopplungskonstanten wurde durch Herstellung der methylsubstituierten Radikale 91 und 92 erreicht. Man findet, daß a_5^H stärker durch π-σ-Delokalisierung beeinflußt



3

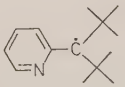


4

wird als a_4^H. Dies läßt sich durch stärkere π-σ-Delokalisierung über die C_2-S-σ-Bindung als über die C_2-C_3-σ-Bindung deuten (vergl. Abschnitt 1.).

Anhand der Radikale vom Typ 3 und 4 konnten erstmals Kopplungskonstanten gemessen werden, die auf C-^{33}S-, bzw. C-^{77}Se-Hyperkonjugation in verdrillten π-Radikalen beruhen.

Aus dem Befund, daß 81 ebenso stark verdrillt ist wie α,α-Di-tert.-butylbenzyl, ist zu schließen, daß der Raumbedarf des



81

freien Elektronenpaars am Stickstoff vergleichbar groß ist wie der der ortho-(-CH=)-Gruppierung.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeines

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Fa. C. Reichert, Wien, bestimmt.

Elementaranalysen wurden von der Abteilung "Routine-Analytik" des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg ausgeführt.

Zur Aufnahme der Spektren dienten die folgenden Geräte:

IR : Perkin Elmer 157 und 457, Beckman IR 33
UV : Beckman Acta III
NMR: Varian T60 (^{1}H), Varian CFT20 (^{13}C)
Chemische Verschiebungen werden als δ-Werte in ppm relativ zu TMS angegeben.
MS : Atlas CH 7
ESR: Varian EE9, EE12 und EE15
Die Simulation der ESR-Spektren wurde mit dem Spectro System 100 der Fa. Varian durchgeführt.
g-Faktoren wurden gegen Perylen-KR oder Tris-(p-bromphenyl)-aminium-KR als Standard bestimmt.

6.2. Erzeugung der Radikale

6.2.1. Erzeugung von Arylaminium-KRen durch Oxidation von Aminen in einer Strömungsapparatur

Die zur Erzeugung der Arylaminium-KRe benutzte Strömungsapparatur (s. Abb. 39) besteht aus zwei Vorratsbehältern A und B, in die 10^{-3}m-Lösungen der Amine, bzw. des Oxidationsmittels Tris-(p-bromphenyl)-aminiumhexachloroantimonat in trockenem Methylenchlorid eingefüllt werden. Die Lösungen werden durch Einleiten von trockenem Argon oder trockenem Stickstoff (ca. 30 min) durch die mit Glasfritten versehenen Einleitungsrohre C entgast, der Gasstrom wird während der Messung aufrechterhalten.

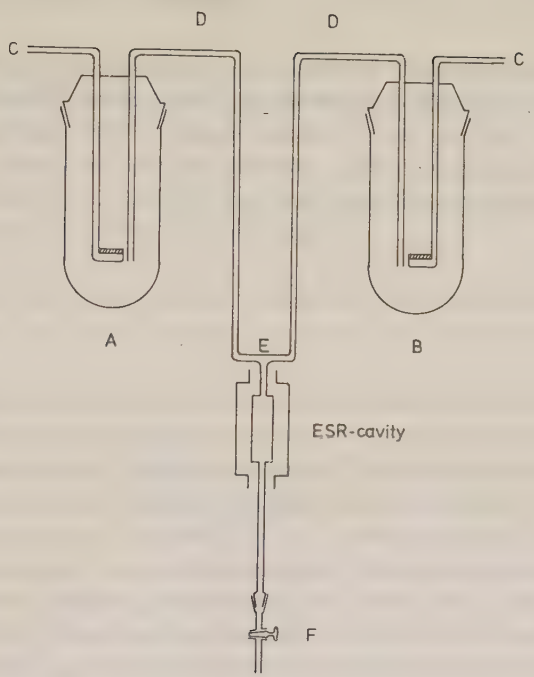


Abb. 39: Strömungsapparatur zur Erzeugung von Aminium-KRen

Nach dem Entgasen werden die Lösungen durch die Steigrohre D in die Meßzelle E gebracht (Flachzelle 60 mm x 10 mm x 0,1 mm), die sich in der cavity des ESR-Spektrometers befindet. Die Lösungen werden direkt vor der Meßzelle durchmischt. Die Durchflußgeschwindigkeit kann mit Hahn F geregelt werden, für die Erzeugung der Arylaminium-KRe wurden Strömungsgeschwindigkeiten von 5 bis 200 ml/min eingestellt. Bei kurzlebigen Radikalen konnte die Durchflußgeschwindigkeit durch einen Ar-Überdruck in den Vorratsgefäßen A und B erhöht werden, im allgemeinen war jedoch der Höhenunterschied zwischen den Vorratsgefäßen und dem Hahn F ausreichend, um die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit einzustellen.

6.2.2. Stationäre Oxidation von Arylaminen

Beständige Anilinium-KRe können durch Lösen der Amine in einem Gemisch CH_2Cl_2/CF_3COOH 9:1, das 0,01 mol/l Blei-IV-acetat enthält, erzeugt werden. Die Lösungen werden durch mehrmaliges Einfrieren und Auftauen unter Vakuum entgast und nach Abschmelzen der ESR-Rohre vermessen.

6.2.3. Reduktive Spaltung von Oxalsäurediestern oder Benzoesäureestern mit Na/K-Legierung

Die Spaltung der Ester erfolgte in zweischenkligen ESR-Rohren, deren einer Schenkel kugelförmig erweitert ist. In die Kugel werden mit Hilfe einer Pipette ca. 50 mg Na/K-Legierung (Mischungsverhältnis ca. 1 : 3) eingebracht, der andere Schenkel dient zur Aufnahme einer ca. 10^{-3}-molaren Lösung des betreffenden Esters in Benzol (zur Aufnahme der ^{13}C-ESR-Spektren wurden teilweise höher konzentrierte Lösungen eingesetzt). Nach dem Entgasen der Lösungen durch mehrmaliges Einfrieren und Auftauen der Ester-Lösung und Verschließen der Rohrenden durch Abschmelzen unter Vakuum wird die Ester-Lösung mit der Na/K-Lösung vereinigt und nach kurzem Schütteln in das Meßrohr überführt.

6.2.4. Photolytische Spaltung von Oxalsäurediestern

In ein Quarz-ESR-Rohr werden ca. 1 ml einer ungefähr 10^{-2}m-Lösung des betreffenden Esters in Cyclopentan oder Benzol gefüllt. Die Probe wird durch mehrmaliges Einfrieren und Auftauen unter Vakuum entgast und direkt in der Meßzelle des ESR-Spektrometers mit einer Quecksilber-Hochdurcklampe (Hanovia HBO 500 oder Philipps Sp 1000 W) bestrahlt.

6.3. Darstellungsmethoden

Alle Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen wurden in einer Inertgasatmosphäre (trockener Stickstoff oder trockenes Argon) durchgeführt.

Nicht kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

6.3.1. Di-tert.-butylamin

Di-tert.-butylamin wurde durch stufenweise Reduktion von Di-tert.-butylnitroxid hergestellt. Di-tert.-butylnitroxid kann nach einer Vorschrift von Hoffmann [29] durch Umsetzung von tert.-Nitrobutan [28] mit Natrium erhalten werden.

In einen 6 l-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Stickstoff-Aufsatz werden unter einer Schutzgasatmosphäre aus trockenem, O_2-freiem Stickstoff 4,5 l über Lithiumaluminiumhydrid getrocknetes Dimethoxyethan destilliert. Man gibt 80,5 g (= 3,5 mol) in erbsengroße Stücke geschnittenes Natrium und 360,5 g (= 3,5 mol) tert.-Nitrobutan zu. Die Reaktion wird durch schnelles Rühren gestartet; durch Kühlen mit einem Luftstrom und Regulierung der Rührerdrehzahl wird die Innentemperatur auf maximal 25° gehalten (höhere Temperaturen führen zu geringeren Ausbeuten). Die Natriumstücke nehmen eine goldgelb glänzende Farbe an, nach einiger Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Reaktion ist beendet, wenn alles Natrium in Lösung gegangen ist und sich ein voluminöser, weißer Festkörper gebildet hat. Je nach Größe der Na-Stücke sind hierzu 20 - 30 h nötig. Die Hauptmenge des Dimethoxyethans wird abdestilliert, wobei die Lösung nicht über 25° erwärmt werden darf; der zurückbleibende, weiße Feststoff wird mit 1 l Petrolether (40 - 60°) aufgeschwemmt, anschließend werden ca. 1,5 l H_2O zugegeben (die Hydrolyse muß unter Schutzgas erfolgen, da in den meisten Fällen noch unumgesetztes Natrium vorhanden ist, die weiteren Schritte können ohne Schutzgas ausgeführt werden). Nachdem der gesamte Feststoff aufgelöst ist, wird die organische Phase abgetrennt,

die wässrige Phase wird noch fünfmal mit je 300 ml Petrolether extrahiert. Der nach Abziehen des Petrolethers verbleibende rot-braune Rückstand kann ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

Das Produktgemisch der obigen Umsetzung (ca. 200 g) wird in 1,5 l Methanol gelöst. Nach Zugabe von 200 ml wässriger 80 %iger Hydrazinhydratlösung wird 5 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man in 3 l Eiswasser. Das ausgefallene Di-tert.-butylhydroxylamin wird abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen; wegen der hohen Flüchtigkeit dieser Verbindung muß vermieden werden, die Kristallmasse trocken zu saugen.

Das auf diese Weise erhaltene Hydroxylamin wird in 1 l halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und nach Zusatz von 100 g Sn-Pulver 6 h refluxiert. Nach dem Erkalten wird mit festem NaOH stark alkalisch gemacht und das Amin durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Redestillation über eine 50 cm-Vigreux-Kolonne ergibt das Di-tert.-butylamin in einer Ausbeute von 60 - 80 g (27 - 36 %), Kp_{760} : 119-120°. Während die auf diese Weise erreichbaren Ausbeuten etwa denen entsprechen, die durch in der Literatur beschriebene Verfahren [30)31)32)] erreichbar sind, bietet dieser Syntheseweg speziell bei der Herstellung größerer Mengen des Amins Vorteile wegen leichterer Handhabung (z.B. kann auf eine Reinigung der Zwischenprodukte Di-tert.-butylnitroxid und Di-tert.-butylhydroxylamin verzichtet werden).

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,45 (s, 1 H, breit); 1,18 ppm (s, 18 H)

IR (Film): m 3330 breit, vs 3000-2800, s 1500-1420, s 1373, s, 1352, w 1260, s 1215, w 1023, w 998 cm^{-1}

6.3.2. tert.-Butyl-iso-propylamin

tert.-Butyl-iso-propylamin wurde in Anlehnung an bekannte Vorschriften [27)] durch Umsetzung von tert.-Butylamin mit iso-Propyljodid erhalten.

170 g (1 mol) iso-Propyljodid werden in der 10fachen Menge tert.-Butylamin 200 h am Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des Niederschlages von tert.-Butylammoniumhydrojodid wird über eine 50 cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute 70 g (60 %), Kp_{760} : 96°.

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,4 (s, 1 H, breit); 1,02 (d, 6 H); 1,06 (s, 18 H); 2,90 ppm (sept., 1 H)

6.3.3. Allgemeine Vorschrift zur Synthese sterisch gehinderter Aniline durch Addition von Aminen an Arine

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Stickstoffaufsatz werden 0,2 mol Natriumamid in 1 mol des betreffenden Amins vorgelegt. Zu dieser Suspension tropft man unter Rühren bei RT während ca. 1 h 0,1 mol des betreffenden Brombenzols (das feste 3,5-Di-tert.-butylbrombenzol wird in einer kleinen Menge des betreffenden Amins gelöst). Anschließend wird bis zur vollständigen Umsetzung des Brombenzols ca. 8 - 12 h auf 100° erhitzt, der Verlauf der Reaktion kann durch ^{1}H-NMR von Proben der Reaktionsmischung kontrolliert werden. Nach Beendigung der Umsetzung wird die Hauptmenge des Amins abdestilliert (im Falle von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin im Wasserstrahlvakuum), anschließend wird durch vorsichtige Zugabe von 100 ml Wasser hydrolysiert. Aus dem Reaktionsgemisch wird das Anilin durch Vakuumdestillation oder Wasserdampfdestillation isoliert. Anschließende Redestillation ergibt die reinen Aniline in Ausbeuten zwischen 30 und 70 %.

Die im folgenden aufgeführten Aniline wurden nach dieser Vorschrift hergestellt und anhand ihrer spektroskopischen Daten charakterisiert.

3,5-Di-tert.-butyl-N,N-di-iso-propylanilin 6:
weiße Kristalle, Fp:48°, $Kp_{0,01}$:98°

Anal.: $C_{20}H_{35}N$ (289,51) ber.: C 82,98 H 12,18 N 4,84
gef.: C 83,40 H 12,46 N 5,10

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 1,18 (d, 12H); 1,32 (s, 18H);
3,79 (sept., 2H); 6,82 (d, 2H); 6,95 ppm (t, 1H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 150,2 (s, 2C); 147,0 (s, 1C);
115,1 (d, 2C); 113,3 (d, 1C); 47,6 (d, 2C); 34,8 (s, 2C);
31,6 (q, 6C); 21,5 ppm (q, 4C)

IR (KBr): vs 2860-3040, vs 1605, s 1490-1440, m 1393, s 1375,
m 1340, s 1320, s 1260, s 1210, m 1173, m 1012, m 855, m 720 cm^{-1}

MS: m/e = 289 (M^+, 16,1 %); 274 (M^+-15, 100 %); 232 (M^+-57, 25,1 %);
216 (8,3 %); 176 (14,0 %); 57 (43,8 %); 41 (10,7 %)

N-tert.-Butyl-N-iso-propylanilin 7:
farbloses Öl, Kp_{11}:92°

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 2,82 (d, 6H); 1,16 (s, 9H)
3,65 (sept., 1H); 7,19 ppm (s, 5H);

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 145,4 (s, 1C); 133,8 (d, 2C);
127,5 (d, 2C); 124,9 (d, 1C); 55,2 (s, 1C); 46,3 (d, 1C);
30,3 (q, 3C); 24,2 ppm (q, 2C)

IR (Film): vs 3100-2850, s 1595, m 1573, s 1500-1440, s 1390,
m 1372, s 1360, s 1280, m 1365 sh, s 1230-1195, m 1175, s 1115,
m 1072, w 1051, m 1028, m 1019, m 920, m 793, s 765, s 707 cm^{-1}

MS: m/e = 191 (M^+, 13,4 %); 176 (M^+, 79,2 %); 134 (M^+-57);
77 (19,3 %); 57 (14,0 %); 41 (14,4 %)

UV (EtOH): Max. bei λ = 240 (ε=1050); 274 nm (ε=1800)

UV (EtOH/0,1n HCl 1:1): Max. bei λ = 250 (ε=222);
256 (ε=253); 260 (ε=244); 267 nm (ε=169)

N,3,5-Tri-tert.-butyl-N-iso-propylanilin 8:
farbloses Öl, $Kp_{0,003}$:68°

Anal.: $C_{21}H_{37}N$ (303,56) ber.: C 83,10 H 12,29 N 4,61
gef.: C 83,42 H 12,30 N 4,82

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 0,96 (d, 6H); 1,08 (s, 9H); 1,33 (s, 18H); 3,70 (sept., 1H); 7,00 (d, 2H); 7,23 ppm (d, 1H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 149,4 (s, 2C); 144,3 (s, 1C); 128,1 (d, 2C); 118,1 (d, 1C); 55,0 (s, 1C); 46,2 (d, 1C); 34,5 (s, 2C); 31,6 (q, 6C); 30,47 (q, 3C); 24,2 ppm (q, 2C)

IR (Film): vs 3100-2850, s 1592, s 1480-1420, s 1390, s 1360, s 1300, s 1247, s 1222, s 1203, m 1175, m 1133, m 840, s 820 cm^{-1}

MS: m/e = 303 (M^+, 11,7 %); 288 (M^+-15, 100 %); 246 (M^+-57, 17,1 %); 232 (36 %); 57 (42,1 %); 41 (11,4 %)

N-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin 9:
farbloses Öl, das sich im Kühlschrank zu farblosen Kristallen verfestigt, Kp_{11}:160°

Anal.: $C_{15}H_{23}N$ (217,36) ber.: C 82,89 H 10,67 N 6,44
gef.: C 82,90 H 10,66 N 6,37

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 1,01 (s, 12H); 1,59 (m, 6H); 7,26 ppm (s, 5H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 146,7 (s, 1C); 134,1 (d, 2C); 127,4 (d, 2C); 125,4 (d, 1C); 54,0 (s, 2C); 42,3 (t, 2C); 29,7 (q, 4C); 18,4 ppm (t, 1C)

IR (Film): vs 3100-2850, w 2690, w 1990, w 1960, w 1820, s 1600, s 1490, s 1460, s 1450, s 1385, s 1365, m 1355, w 1315, s 1280, s 1250, m 1195, s 1180, s 1135, m 1075, s 1040, m 1025, w 995, m 975, w 950, m 910, w 870, m 795, s 750, s 705 cm^{-1}

MS: m/e = 217 (M^+, 1,5 %); 202 (M^+-15, 100 %); 146 (37,8 %); 134 (17,9 %); 118 (10,7 %); 77 (29,2 %); 69 (11,0 %); 41 (18,0 %)

UV (EtOH): Max. bei λ = 245 (ε=500) ; 275 nm (ε=670)

N-(2,3,4,5-Tetradeuterophenyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin 10:
farbloses Öl, das sich im Kühlschrank zu farblosen Kristallen verfestigt, Kp_{11}:160°

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,97 (s, 12H); 1,55 (m, 6H); 7,08 ppm (s, 1H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 146,6 (s, 1C); 134,0 (d, 1C); 54,0 (s, 2C); 42,3 (t, 2C); 29,7 (q, 4C); 18,4 ppm (t, 1C)
Kerne bei δ = 125,4 (1C); 127,4 (2C) und 134,1 ppm (1C) mit Deuterium-Kopplung

IR (Film): s 2270 cm^{-1} (C-D)

N-(3,5-Di-tert.-butylphenyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin 11:
farbloses Öl, $Kp_{0,001}$:101°

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 1,01 (s, 12H); 1,32 (s, 18H); 1,62 (m, 6H); 7,04 (d, 2H); 7,25 ppm (t, 1H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 149,4 (s, 2C); 145,6 (s, 1C); 128,3 (d, 2C); 118,4 (d, 1C); 53,9 (s, 2C); 42,5 (t, 2C); 34,4 (s, 2C); 31,5 (q, 6C); 29,8 (q, 4C); 18,5 ppm (t, 1C)

IR (Film): vs 3100-2830, w 1683, s 1592, s 1480-1415, w 1390, m 1376, s 1362, w 1347, m 1408, m 1290, m 1258 sh, s 1247, m 1173, s 1142, m 1040, w 1000, m 970, m 940, m 900, s 720 cm^{-1}

MS: m/e = 329 (M^+, 2,3 %); 314 (M^+-15, 100 %); 233 (22,8 %); 202 (21,0 %); 69 (10,8 %); 57 (23,4 %); 41 (17,9 %)

N,N-Di-tert.-butylanilin 2:
farbloses Öl, $Kp_{0,15}$:74°

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 1,23 (s, 18H); 7,19 ppm (s, 5H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 149,5 (s, 1C); 134,3 (d, 2C); 127,1 (d, 2C); 125,1 (d, 1C); 56,2 (s, 2C); 33,6 ppm (q, 6C)

IR (Film): vs 3100-2800, w 1940, w 1870, w 1795, w 1740, s 1580, m 1570 sh, vs 1500-1400, s 1375, s 1345, s 1270, vs 1240-1150, s 1058, m 1035, s 1050, s 980, s 883, m 780 cm^{-1}

MS: m/e = 205 (M^+, 3,8 %); 190 (M^+-15, 10,9 %); 134 (M^+-15-57, 100 %); 93 (29,9 %); 57 (19,9 %); 41 (14,1 %)

UV (EtOH): Max. bei λ = 245 (ε=500); 275 nm (ε=670)

UV (EtOH/0,1nHCl 1:1) : Max. bei λ = 252 (ε=245); 258 (ε=269); 263 (ε=258); 269 (ε=185)

N,N-Di-tert.-butyl-2,3,4,5-tetradeuteroanilin 12:
farbloses Öl, $Kp_{0,03}$:60°

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,24 (s, 18H); 7,16 ppm (s, 1H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 149,3 (s, 1C); 134,2 (d, 1C); 56,1 (d, 2C); 33,5 ppm (q, 6C). Kerne bei δ = 125,1 (1C); 127,1 (2C); 134,3 ppm (1C) mit Deuterium-Kopplung

IR (Film): 2275 cm^{-1} (C-D)

N,N,3,5-Tetra-tert.-butylanilin 13:
farbloses Öl, $Kp_{0,001}$:78°

Anal.: $C_{22}H_{39}N$ (317,56) ber.: C 83,21 H 12,38 N 4,41
gef.: C 83,94 H 12,00 N 5,01

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 1,23 (s, 18H); 1,33 (s, 18H); 7,00 (d, 2H); 7,21 ppm (t, 1H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 149,0 (s, 2C); 148,4 (s, 1C); 128,6 (d, 2C); 118,0 (d, 1C); 56,05 (s, 2C); 34,4 (s, 2C); 33,6 (q, 6C); 31,6 ppm (q, 6C)

IR (Film): vs 3080-2850, s 1590, w 1542, s 1480-1420, s 1390, s 1360, s 1308, m 1246, s 1220-1175, w 1042, w 1022, m 988, m 976, m 900, m 876, w 835, w 808, w 776, w 760, s 726 cm^{-1}

MS: m/e = 317 (M^+, 3,4 %); 302 (M^+-15, 12,3 %);
246 (M^+-15-57, 100 %); 57 (26,4 %); 41 (17,7 %)

6.3.4. Synthese von 3,5-Di-tert.-butylanilinen

3,5-Di-tert.-butylanilin 14 [36], 3,5-Di-tert.-butyl-N-methylanilin 15 [37], 3,5-Di-tert.-butyl-N-iso-propylanilin 16 [38] und N,3,5-Tri-tert.-butylanilin 17 [39] wurden nach beschriebenen Methoden hergestellt [40].

14: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,31 (s, 18H); 3,43 (s, 2H, austauschbar mit D_2O); 6,60 (d, 2H); 6,92 ppm (t, 2H)

15: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,33 (s, 18H); 2,90 (s, 3H); 3,41 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 6,49 (d, 2H); 6,85 ppm (t, 1H)

16: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,21 (d, 6H); 1,30 (s, 18H); 3,15 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 3,68 (sept., 1H); 6,40 (d, 2H); 6,74 ppm (t, 1H)

17: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,31 (s, 9H); 1,33 (s, 18H); 3,03 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 6,55 (d, 2H); 6,82 ppm (t, 1H)

N,N-Di-methyl-3,5-di-tert.-butylanilin 18 wurde durch Methylierung von 14 mit Methyljodid in Gegenwart von K_2CO_3 erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 1,34 (s, 18H); 2,96 (s, 6H); 6,70 (d, 2H); 6,91 ppm (t, 1H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 151,3 (s, 2C); 150,3 (s, 1C); 111,8 (d, 1C); 107,7 (d, 2C); 41,0 (q, 2C); 35,0 (s, 2C); 31,6 ppm (q, 6C).

Durch Umsetzung der 3,5-Di-tert.-butylaniline 16 und 17 mit Methyljodid, bzw. Ethyljodid analog zur Vorschrift von G. Girault [34] zur Herstellung der im Ring unsubstituierten N,N-Dialkylaniline werden 3,5-Di-tert.-butyl-N-iso-propyl-N-methylanilin 19, N,3,5-Tri-tert.-butyl-N-methylanilin 20 und N,3,5-Tri-tert.-butyl-N-ethylanilin 21 erhalten.

19: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,17 (d, 6H); 1,31 (s, 18H); 2,72 (s, 3H); 4,02 (sept., 1H); 6,55 (d, 2H); 6,72 ppm (t, 1H)

20: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 1,15 (s, 9H); 1,32 (s, 18H); 2,81 (s, 3H); 7,04 (d, 2H); 7,21 ppm (t, 1H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 149,9 (s, 3C); 122,3 (d, 2C); 118,1 (d, 1C); 54,9 (s, 1C); 37,0 (q, 1C); 34,7 (s, 2C); 31,5 (q, 6C); 27,3 ppm (q, 3C)

21: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 0,85 (t, 3H); 1,10 (s, 9H); 1,30 (s, 18H); 3,15 (q, 2H); 7,01 (d, 2H); 7,21 ppm (t, 1H);

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 149,8 (s, 2C); 147,2 (s, 1C); 124,1 (d, 2C); 118,2 (d, 1C); 55,1 (s, 1C); 41,5 (t, 1C); 34,7 (s, 2C); 31,5 (q, 6C); 28,1 (q, 3C); 15,0 ppm (q, 1C)

6.3.5. 2-Brom-2-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-propan 29a

Zu einer aus 0,7 g (0,1 mol) Li und 13,8 g (0,05 mol) 3,5-Di-tert.-butyl-brombenzol [41] hergestellten Lösung von 3,5-Di-tert.-butylphenyllithium in 100 ml Ether werden 2,9 g (0,05 mol) Aceton bei Raumtemperatur zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Hydrolyse wird mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend über $MgSO_4$ getrocknet. Der nach dem Abziehen des Ethers verbleibende, weiße Rückstand, 2-(3,5-Di-tert.-butylphenyl)-propan-2-ol 29b, wird aus Petrolether umkristallisiert (Ausbeute 80 %).

In eine Lösung aus 2 g (0,008 mol) des Carbinols 29a wird unter Eiskühlung bis zur Sättigung HBr eingeleitet. Man läßt noch 30 min bei 0° rühren. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung sofort zur Erzeugung des 3,5-Di-tert.-butyl-α,α-dimethylbenzyl-Radikals 29 eingesetzt.

29b: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,32 (s, 18H); 1,51 (s, 6H); 2,02 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 7,15 ppm (m, 3H)

29a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,33 (s, 18H); 2,17 (s, 6H); 7,35 ppm (m, 3H)

6.3.6. 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexan-1-on

Die Verbindung wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von J.D. Chanley hergestellt [111].

Zu einer Suspension von 117 g (3 mol) $NaNH_2$ in 1,5 l Ether tropft man unter gutem Rühren 189 g 2,6-Dimethylcyclohexan-2-on in 200 ml Ether so schnell zu, daß die Lösung lebhaft siedet (ca. 4-5 h). Es wird noch 3 h unter Rückfluß gekocht, anschließend werden 426 g (3 mol) Methyljodid langsam zugetropft (ca. 6 h). Die stark exotherme Reaktion wird nach Beendigung des Zutropfens durch 5stündiges Kochen am Rückfluß vervollständigt. Nach vorsichtiger Zugabe von 1 l H_2O wird die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das nach dem Abziehen des Ethers verbleibende 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexan-1-on wurde über eine Drehbandkolonne destilliert, Kp_{760}: 183°, Ausbeute 90 g (55 %).
^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,12 (s, 12H); 1,75 ppm (m, 6H)

6.3.7. Synthese des Oxalsäurediesters 35a

Zu einer aus 0,7 g (0,1 mol) Li und 13,8 g (0,05 mol) 3,5-Di-tert.-butylbrombenzol [41] hergestellten Lösung von 3,5-Di-tert.-butylphenyllithium in 100 ml Ether werden 7,7 g (0,05 mol) 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexan-1-on unter Rühren zugetropft. Die Lösung wird 20 min am Rückfluß gekocht, anschließend werden 2,5 g (0,02 mol) Oxalylchlorid unter Eiskühlung langsam zugetropft. Nach dem Zutropfen entfernt man das Kältebad und läßt noch 2 h bei Raumtemperatur rühren. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser zersetzt, die organische Phase abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die nach dem Abziehen des Ethers verbleibenden Kristalle werden mehrmals aus Ethanol oder Petrolether umkristallisiert. Ausbeute 11,2 g (50 %)

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,92 (s, 6H); 1,30 (s, 18H); 1,42 (s, 6H); 1,77 (m, 6H); 7,33 ppm (m, 3H)

IR (KBr): 1730, 1750 cm^{-1} (C=O)

6.3.8. N-tert.-Butyl-N,2,5-trimethylanilin 57

N-tert.-Butyl-2,5-dimethylanilin 56 wird analog 6.3.3. durch Umsetzung von 2,5-Dimethylbrombenzol [71] mit $NaNH_2$ in tert.-Butylamin hergestellt. Ausbeute 70 %, Kp_{11}: 110°

Eine Lösung von 8,8 g (0,05 mol) 56 wird mit 8,5 g (0,06 mol) MeJ und 10 g K_2CO_3 in 100 ml EtOH 10 h am Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des Feststoffes und Abziehen des Lösungsmittels wird 57 über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Kp_{11}: 125° Ausbeute: 7,5 g (80 %)

56: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,38 (s, 9H); 2,07 (s, 3H); 2,30 (s, 3H); 6,42-7,12 ppm (m, 3H)

57: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,13 (s, 9H); 2,27 (s, 6H); 2,62 (s, 3H); 6,67-7,10 ppm (m, 3H)

IR (Film): vs 3100-2800, m 1605, m 1580, s 1560-1460, s 1390, s 1330, s 1290, s 1223, m 1173, m 1130, m 1075, w 1038, w 1015, m 985, w 935, w 880, m 850, s 810, m 770, m 750 cm^{-1}

6.3.9. N,N-Di-iso-propyl-2,5-dimethylanilin 58

58 wird analog 6.3.3. durch Umsetzung von 2,5-Dimethylbrombenzol[71] mit $NaNH_2$ in Di-iso-propylamin hergestellt. Kp_{11}: 110°, Ausb. 73 %

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,97 (d, 12H); 2,27 (s, 6H); 3,5 (sept., 2H); 6,67-7,18 ppm (m, 3H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 146,5 (s, 1C); 136,8 (s, 1C); 134,5 (s, 1C); 129,9 (d, 2C); 125,6 (d, 1C); 21,1 ppm (q, 6C)

IR (Film): vs 3070-2800, m 1608, w 1570, s 1200, m 1575-1535, s 1380, m 1358, m 1328, w 1283, s 1250, s 1200-1160, m 1143, w 1120, m 1103, m 1013, s 805, m 740, w 688 cm^{-1}

6.3.10. 2,5-Di-tert.-butyl-N,N-dimethylanilin 63

63 kann entsprechend der Vorschrift von Burgers et al.[73] durch katalytische Hydrierung von 2,5-Di-tert.-butylnitrobenzol und Methylierung des entstehenden 2,5-Di-tert.-butylanilins mit Dimethylsulfat erhalten werden.

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,24 (s, 9H); 1,36 (s, 9H); 2,58 (s, 6H); 7,03 (m, 2H); 7,17 ppm (1H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : δ = 154,6 (s, 1C); 149,6 (s, 1C); 144,0 (s, 1C); 126,2 (d, 1C); 122,3 (d, 1C); 121,9 (d, 1C) 47,1 (q, 2C); 35,0 (s, 1C); 34,4 (s, 1C); 31,4 (q, 3C); 31,0 ppm (q, 6C)

IR (KBr): vs 3050-2800, m 1610, s 1500, m 1470 sh, s 1455, s 1400, s 1365, m 1305, s 1280, m 1210 sh, s 1200, s 1150, s 1135, m 1100, s 1070, s 1050, w 1030, s 965, w 930, m 895, m 885, w 845, s 830, m 800, w 775, m 700, m 665 cm^{-1}

6.3.11. Bis-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-tert.-butylamin 67

Zu einer unter Rückfluß kochenden Suspension von 10 g (0,25 mol) $NaNH_2$ in 100 ml Ether und 7,3 g (0,1 mol) tert.-Butylamin tropft man unter Rühren in 5 h eine Lösung von 40 g (0,15 mol) 3,5-Di-tert.-butylbrombenzol [41] in 100 ml Ether. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 h unter Rückfluß nachgerührt. Nach Hydrolyse der Reaktionsmischung wird die organische Phase mehrmals mit H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand kann 67 durch Wasserdampfdestillation von dem als Nebenprodukt entstandenen Tris-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-amin abgetrennt werden. Nach Umkristallisieren aus EtOH/H_2O erhält man 11 g (17 %) 67 (gelbe Kristalle, Fp 74 °).

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,32 (s, 36H); 1,47 (s, 9H); 6,93 (d, 4H); 7,14 ppm (t, 2H)

IR (KBr): vs 3100-2830, vs 1595, s 1490-1420, m 1398, s 1367, s 1323, m 1307, s 1252, s 1230-1200, m 1042, m 995, w 930, m 906, m 887, w 810, m 769, s 723, s 715 cm^{-1}

6.3.12. Bis-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-methylamin 68

2 g (0,005 mol) Bis-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-amin 67 [40)75)], 2 g (0,015 mol) Methyljodid und 3 g K_2CO_3 in 20 ml Ethanol werden 30 h unter Rückfluß erhitzt. Das nach Abfiltrieren des Feststoffes und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird mehrmals aus EtOH/H_2O umkristallisiert. Weiße Kristalle, Ausbeute 1,1 g (54 %).

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,32 (s, 36H); 3,39 (s, 3H); 6,90 (d, 4H); 7,01 ppm (t, 2H)

6.3.13. Bis-(2,5-di-tert.-butylphenyl)-amin 60

Zu einer unter Rückfluß kochenden Suspension von 19,5 g (0,5 mol) $NaNH_2$ in 150 ml THF tropft man in 3 h eine Lösung von 26,9 g (0,1 mol) 2,5-Di-tert.-butylbrombenzol [72)] in 200 ml THF. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 h unter Rückfluß gerührt, anschließend wird mit 200 ml H_2O versetzt. Die Hauptmenge des THF wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit 200 ml Ether versetzt. Die organische Phase wird mehrmals mit H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand kann 60 durch Wasserdampfdestillation abgetrennt werden. Nach Umkristallisieren aus EtOH/H_2O erhält man 11,2 g (57 %) 60; Fp 205-6°

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : δ = 1,28 (s, 18H); 1,58 (s, 18H); 5,53 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 6,93-7,57 ppm (m, 6H)

IR (KBr): m 3530, vs 3050-2880, m 1615, s 1564, s 1522, w 1490, w 1475, s 1405, s 1375, s 1315, w 1295, s 1265, m 1215, m 1163, m 1148, m 1082, w 1033, m 976, m 890, s 823 cm^{-1}

6.3.14. Tris-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-amin 70

Das bereits bei der Darstellung von 67 als Nebenprodukt entstandene 70 (vergl. 6.3.11.) wird zum Hauptprodukt, wenn 26,9 g (0,1 mol) 3,5-Di-tert.-butylbrombenzol [41] in 100 ml THF innerhalb von 5 h zu einer unter Rückfluß kochenden Suspension von 30 g (0,75 mol) $NaNH_2$ in 200 ml THF getropft werden. Nach 5 stündigem Nachrühren wird analog 6.3.13 aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus EtOH/H_2O oder Petrolether erhält man 8,3 g (43 %) 70; farblose Kristalle, Fp. 209-210°

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,32 (s, 54H); 7,11 (d, 6H); 7,2 ppm (t, 3H);

IR (KBr): vs 3100-2880, vs 1600, s 1500-1430, m 1407, s 1378, s 1328, s 1322, s 1260, m 1220, m 1145, m 1053, m 1025, m 913, s 880, w 840, s 735, s 725 cm^{-1}

MS: m/e = 581 (M^+)

6.3.15. (3,5-Di-tert.-butylphenyl)-di-tert.-butylphosphin 77

77 wurde in Anlehnung an bekannte Vorschriften [81)-83)] durch Reaktion von Di-tert.-butylchlorphosphin mit 3,5-Di-tert.-butylphenyllithium hergestellt.

Zu einer aus 1,4 g (0,1 mol) Li und 13,4 g (0,05) 3,5-Di-tert.-butylbrombenzol [41] hergestellten Lösung von 3,5-Di-tert.-butylphenyllithium in 100 ml Ether tropft man unter einer Ar-Atmosphäre innerhalb von 5 h eine Lösung von 9,0 g (0,05 mol) Di-tert.-butylchlorphosphin [84] in 50 ml Petrolether. Anschließend wird noch 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren der Reaktionslösung und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält 7,2 g (43 %) 77; $Kp_{0,001}$: 75°, farb-

loses Öl, das nach einiger Zeit zu farblosen Kristallen erstarrt. (Um Oxidation durch Luftsauerstoff zu verhindern, wird 77 unter Ar aufbewahrt.)

Anal.: $C_{22}H_{39}P$ (334,53) ber.: C 79,00 H 11,75
gef.: C 79,29 H 11,81

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,23 (d, 18H, J_{P-H} = 12Hz); 1,38 (s, 18H); 7,35-7,67 ppm (m, 3H)

MS: m/e = 334 (M^+, 21,3 %); 278 (10,3 %); 222 (59,6 %); 207 (17,0 %); 166 (31,3 %); 57 (100 %); 41 (24 %)

6.3.16. Bis-(3-furyl-di-tert.-butylmethyl)-oxalsäurediester 79a

Zu einer aus 2,9 g (0,02 mol) 3-Bromfuran [111] und 0,02 Mol n-Butyllithium [110] hergestellten Lösung von 3-Lithiumfuran [112] in 20 ml absolutem Ether tropft man bei -70° eine Lösung von 2,8 g (0,02 mol) Di-tert.-butylketon in 20 ml absolutem Ether langsam zu. Anschließend läßt man die Lösung langsam unter Rühren bis auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch etwa 20 min bei dieser Temperatur. Zu der Lösung des Alkoholats tropft man unter Eiskühlung 1,0 g (0,008 mol) Oxalylchlorid in 10 ml absolutem Ether. Nach der Zugabe des Oxalylchlorids entfernt man das Kältebad, läßt noch 2 h bei Raumtemperatur rühren und zersetzt die Reaktionsmischung durch Zugabe von Wasser. Die Etherphase wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Der nach dem Abziehen des Ethers zurückbleibende Ester wird mehrmals aus CH_2Cl_2/EtOH umkristallisiert. Ausbeute 0,42 g (11 %).

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,27 (s, 36H); 6,40 (m, 2H); 7,33 (m, 2H); 7,43 ppm (m, 2H)

IR (KBr): 1775 cm^{-1} (C=O)

6.3.17. Bis-(3-thienyl-di-tert.-butylmethyl)-oxalsäurediester 80a

80a wird analog 6.3.16. durch Umsetzung von 0,05 Mol 3-Thienyllithium [113] mit 7,1 g (0,05 mol) Di-tert.-butylketon und 2,5 g (0,02 mol) Oxalylchlorid hergestellt. Ausbeute 2,0g (16 %).

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,26 (s, 36H); 7,00 ppm (m, 6H)

IR (KBr): 1775 cm^{-1} (C=O)

6.3.18. 3-Pyridyl-di-tert.-butylmethyl-benzoesäureester 83a

Zu einer aus 7,9 g (0,05 mol) 3-Brompyridin und 0,05 Mol n-Butyllithium [110] hergestellten Lösung von 3-Lithiumpyridin [114] in 50 ml Ether tropft man bei -20° eine Lösung von 7,1 g (0,05 mol) Di-tert.-butylketon in 50 ml absolutem Ether langsam zu. Anschließend läßt man die Lösung langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, rührt nach 20 min bei dieser Temperatur und zersetzt die Reaktionsmischung durch Zugabe von Wasser. Die Etherphase wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das nach dem Abziehen des Ethers zurückbleibende 3-Pyridyl-di-tert.-butylcarbinol 83b wird mehrmals aus Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 6,6 g (60 %)

4,4 g (0,02 mol) 83b in 20 ml Ether werden mit 0,02 Mol n-Butyllithium in das Carbinolat überführt. Zu dieser Lösung tropft man 8,4 g (0,06 mol) Benzoylchlorid in 10 ml Ether, anschließend wird 5 h am Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse der Reaktionsmischung wird die Etherphase abgetrennt, mehrmals mit 2n-NaOH, dann mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Der nach dem Abziehen des Ethers zurückbleibende Ester wird mehrmals aus EtOH umkristallisiert. Ausbeute 1,4 g (21 %).

83b: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,14 (s, 18H); 2,87 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 7,07-9,13 ppm (m, 4H)

83a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,47 (s, 18H); 7,20-8,87 ppm (m, 9H)

IR (KBr): 1720 cm^{-1} (C=O)

6.3.19. 2-Furyl-di-tert.-butylmethyl-benzoesäureester 78a

Zu einer aus 20,4 g (0,3 mol) Furan und 0,3 mol n-Butyllithium hergestellten Lösung von 2-Lithiumfuran [115] in 300 ml Ether tropft man 42,6 g (0,3 mol) Di-tert.-butylketon in 200 ml Ether und erhitzt die Reaktionsmischung 10 h zum Sieden. Nach dem Erkalten werden 84,3 g (0,6 mol) Benzoylchlorid in 200 ml Ether zugetropft und weitere 5 h am Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt analog 6.3.18. Der rohe Ester wird mehrmals aus EtOH umkristallisiert. Ausbeute 13 g (14 %)

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,25 (s, 18H); 5,93-6,27 (m, 2H); 7,15-7,47 (m, 4H); 7,83-8,03 (m, 2H)

IR (KBr): 1750 cm^{-1} (C=O)

6.3.20. Bis-(2-thienyl-di-tert.-butylmethyl)-oxalsäurediester 3a und 87a - 90a

Variante A: Zu einer aus 0,3 mol Thiophen und 0,3 mol n-Butyllithium hergestellten Lösung von 2-Lithiumthiophen [116] in 300 ml Ether tropft man 42,6 g (0,3 mol) Di-tert.-butylketon in 200 ml Ether und läßt 1 h bei Raumtemperatur nachrühren. Nach Zugabe von 0,1 mol Oxalylchlorid in 50 ml Ether unter Eiskühlung läßt man die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur erwärmen. Nach der Hydrolyse mit 100 ml Wasser wird die Etherphase abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Kristalle werden aus CH_2Cl_2/EtOH umkristallisiert. Ausbeute 24 g (48 %)

Anal.: $C_{28}H_{42}O_4S_2$ (506,77) ber.: C 66,36 H 8,35
gef.: C 66,27 H 8,46

^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,29 (s, 36H); 6,75 (m, 4H); 7,03 ppm (m, 2H)

IR (KBr): 1755 cm^{-1} (C=O)

Die deuterierten Verbindungen 87a - 90a werden entsprechend Variante A durch Umsetzung von 2,5-Di-deuterothiophen [117], bzw. Tetradeuterothiophen [118] mit Di-tert.-butylketon oder Di-tert.-

butylketon-d_{18} hergestellt. Die Ansätze wurden bis auf 1/50 verkleinert, die Ausbeuten liegen zwischen 20 und 50 %.

87a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 6,75 (m, 4H); 7,03 ppm (m, 2H)
IR (KBr): 1755 cm^{-1} (C=O); 2250-2100 cm^{-1} (C-D)

88a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,28 (s, 36H); 6,79 ppm (m, 4H)
IR (KBr): 1755 cm^{-1} (C=O)

89a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,28 ppm (s, 36H)
IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O)

90a: IR (KBr): 1755 cm^{-1} (C=O); 2250-2080 cm^{-1} (C-D)

Variante B: Im Falle der alkylsubstituierten Verbindungen 91a - 94a erwies es sich als notwendig, die Reaktion nach der Zugabe von Di-tert.-butylketon zu unterbrechen. Die nach Hydrolyse erhaltenen Carbinole 91b - 94b wurden durch Umkristallisieren oder Destillieren gereinigt, durch Zugabe äquivalenter Mengen n-Butyllithium oder Methyllithium in die Carbinolate überführt und, wie in Variante A beschrieben, mit Oxalylchlorid verestert.

5-Methylthienylverbindungen:

91b: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,10 (s, 18H); 2,00 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 2,41 (d, 3H); 6,60 ppm (m, 2H)

91a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,30 (s, 36H); 2,44 (s, 6H); 6,47 ppm (s,4H)
IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O)

4-Methylthienylverbindungen:

92b: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,09 (s, 18H); 2,03 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 2,22 (d, 3H); 6,60 ppm (m, 2H)

92a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,30 (s, 36H); 2,23 (d, 6H);
6,53 (d, 2H); 6,66 ppm (m, 2H)
IR (KBr): 1750 cm^{-1} (C=O)

5-tert.-Butylthienylverbindungen:

93b: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,09 (s, 18H); 1,34 (s, 9H); 2,05 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 6,66 ppm (m, 2H)

93a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,30 (s, 36H); 1,38 (s, 18H); 6,52 ppm (s, 4H)

IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O)

4-tert.-Butylthienylverbindungen:

94b: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,10 (s, 18H); 1,29 (s, 9H); 2,10 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 6,73 (d, 1H); 6,90 ppm (d, 2H)

94a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,30 (s, 36H); 1,27 (s, 18H); 6,67 ppm (s, 4H)

IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O)

6.3.21. Bis-(2-selenophenyl-di-tert.-butylmethyl)-oxalsäurediester 4a, 95a, 96a

Selenophen wurde entsprechend der Vorschrift von Arbuzow und Kataew [119] durch Überleiten von Butadien über rotes Selen (Porzellan als Trägermaterial) bei 400° hergestellt. Das Rohprodukt wurde in 2,5-Bis-(chlormercuri)-selenophen [120] überführt, aus dem durch Spaltung mit HCl/H_2O reines Selenophen gewonnen wurde. 2,5-Dideuteroselenophen wurde durch Spaltung der Quecksilberverbindung mit DCl/D_2O erhalten.

Die Synthese der Oxalsäurediester 4a, 95a und 96a erfolgt analog zur Darstellung der Thienylverbindungen (vergl. 6.3.20., Variante A).

4a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,33 (s, 36H); 6,90-7,20 (m, 4H); 7,77 ppm (m, 2H)
IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O)

95a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,33 (s, 36H); 6,90-7,10 ppm (m, 4H)
IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O)

96a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 6,90-7,20 (m, 4H); 7,77 ppm (m, 2H)
IR (KBr): 1755 cm^{-1} (C=O); 2250-2100 cm^{-1} (C-D)

6.3.22. 2-Pyridyl-di-tert.-butylmethyl-benzoesäureester 81a

81a wird analog 6.3.18. durch Umsetzung von 2-Lithiumpyridin [114] mit Di-tert.-butylketon und anschließende Veresterung des Carbinols 81b mit Benzoylchlorid hergestellt; Ausbeute 25 %.

81b: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,98 (s, 18H); 6,20 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 7,12 (m, 1H); 7,57 (m, 2H); 8,47 ppm (m, 1H)

81a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,27 (s, 18H); 7,10-8,87 ppm (m, 9H)
IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O)

6.3.23. 2-Thiazolyl-di-tert.-butylmethyl-benzoesäureester 82a

82a wird analog 6.3.18. durch Umsetzung von 2-Lithiumthiazol [109] mit Di-tert.-butylketon und anschließende Veresterung des Carbinols 82b mit Benzoylchlorid hergestellt; Ausbeute 23 %.

82b: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,10 (s, 18H); 4,73 (s, 1H, austauschbar mit D_2O); 7,28 (d, 1H); 7,7 ppm (d, 1H)

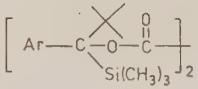
82a: ^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 1,34 (s, 18 H); 7,24-8,31 ppm (m, 7H)
IR (KBr): 1755 cm^{-1} (C=O)

6.3.24. Bis-(α-tert.-Butyl-α-trimethylsilylbenzyl)-oxalsäurediester 104a - 111a

Zu einer aus 0,02 mol des betreffenden Brombenzols hergestellten Lösung von Phenyllithium in 30 ml Ether tropft man bei Raumtemperatur 0,02 mol Pivaloyl-trimethylsilan ("tert.-Butyl-trimethyl-

silylketon") [105] in 10 ml Ether und rührt noch 2 h. Anschließend werden unter Eiskühlung 0,008 mol Oxalylchlorid in 5 ml Ether langsam zugetropft. Nach dem Zutropfen wird das Kältebad entfernt und 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird durch Zugabe von Wasser zersetzt, die organische Phase abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die nach dem Abziehen des Ethers zurückbleibenden Ester werden aus $EtOH/CH_2Cl_2$ umkristallisiert.

Im folgenden werden die ^{1}H-NMR-Daten der auf diese Weise hergestellten Verbindungen aufgeführt. Alle Ester zeigen IR-Absorptionen bei 1750 und 1780 cm^{-1} (C=O).



104a - 111a

104a: Ar = Phenyl
^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,33 (s, 18H); 1,05 (s, 18H); 6,88-7,35 ppm (m, 10H)

105a: Ar = 4-Deuterophenyl
^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,33 (s, 18H); 1,05 (s, 18H) 7,05-7,53 ppm (m, 8H)

106a: Ar = 3,5-Dideuterophenyl
^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,32 (s, 18H); 1,03 (s, 18H); 7,02 (m, 4H); 7,15 ppm (m, 1H)

107a: Ar = 2,3,5,6-Tetradeuterophenyl
^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,33 (s, 18H); 1,05 (s, 18H); 7,30 ppm (s, 2H)

108a: Ar = Pentadeuterophenyl
^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,33 (s, 18H); 1,07 ppm (s, 18H)

109a: Ar = 4-tert.-Butylphenyl
^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,30 (s, 18H); 1,00 (s, 18H) 1,10 (s, 18H); 6,73-7,23 ppm (m, 8H)

110a: Ar = 3,5-Di-tert.-butylphenyl
^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,35 ppm (s, 18H); 1,05 (s, 18H); 1,33 (s, 36H); 6,9 (d, 4H); 7,21 ppm (t, 2H)

111a: Ar = 4-Fluorphenyl
^{1}H-NMR (CCl_4) : δ = 0,35 (s, 18H); 1,07 (s, 18H); 7,08-7,22 (m, 8H)

7. Literaturverzeichnis

1) K. Schreiner u. A. Berndt, Angew. Chem. 86, 131 (1974)
2) K. Schreiner u. A. Berndt, Angew. Chem. 89, 285 (1975)
3) K. Schreiner, Dissertation, Marburg 1974
4) K.N. Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975)
5) M.C.R. Symons, Nature 224, 686 (1969)
6) "Molecular Structures and Dimensions", O. Kennard u. D.G. Watson Hrsg., 1970
7) F.A. Neugebauer, S. Bamberger u. W.R. Groh, Chem. Ber. 108, 2406 (1975)
8) S. Bamberger, D. Hellwinkel u. F.A. Neugebauer, Chem. Ber. 108, 2416 (1975)
9) H.v. Willigen, J. Am. Chem. Soc. 89, 2229 (1967)
10) R.I. Walter, J. Am. Chem. Soc. 88, 1923 (1966)
11) E.T. Seo, F.F. Nelsen, J.M. Fritsch, L.S. Marcoux, D.W. Leedy u. R.N. Adams, J. Am. Chem. Soc. 88, 3498 (1966)
12) F.A. Bell et al., J. Chem. Soc. C 2719 (1962)
13) F.A. Neugebauer u. S. Bamberger, Angew. Chem. 83, 48 (1971)
14) F.A. Neugebauer, S. Bamberger u. W.R. Groh, Tetrah. Lett. 2247 (1973)
15) S. Bamberger, F.A. Neugebauer u. J. Valenzuela, Chem. Ber. 109, 2001 (1976)
16) F.A. Neugebauer, H. Fischer u. H. Weger, Chem. Ber. 110, 2802 (1977)
17) B.M. Latta u. R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 89, 5172 (1967)
18) M.J.S. Dewar, P.S. Wong u. R.P. Jones, J. Am. Chem. Soc. 94, 9122 (1972)
19) R.W. Fessenden u. P. Neta, J. Phys. Chem. 76, 2857 (1972)
20) J.P. Michaut u. J. Roncin, Can. J. Chem. 55, 3554 (1977)
21) V. Malatesta u. K.U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 95, 6400 (1973)
22) W.C. Danen , R.C. Rickard, J. Am. Chem. Soc. 94, 3254 (1972)
23) a) W.C. Danen u. R.C. Rickard, J. Am. Chem. Soc. 97, 2303 (1974)
b) W.C. Danen u. R.C. Rickard, J. Am. Chem. Soc. 96, 6424 (1974)
24) P. Caubère u. N. Derozier, Bull, Soc. Chim. Fr. 1742 (1969)
25) a) E.R. Biehl, S.M. Smith, R. Patrizi u. P.C. Reeves, J. Org. Chem. 37, 137 (1972)
25) b) E.R. Biehl, S.M. Smith u. P.C. Reeves, J. Org. Chem. 38, 1841 (1971)

26) a) E.G. Rozantsev, "Free Nitroxyl Radicals", H. Ulrich Hrsg., New York 1970, S. 207, 211
b) G. Sosnovsky u. M. Koniecny, Synthesis 735 (1976)
27) a) C.H. Bushweller, W.G. Anderson, P.E. Stevenson, D.L. Burkey u. J.W. O'Neil, J. Am. Chem. Soc. 96, 3892 (1974)
b) Brit. Pat. 872 780 (1961), Farbenfabriken Bayer AG, C.A. 58, 10077 (1963)
28) N. Kornblum, R.J. Clutter u. W.J. Jones, J. Am. Chem. Soc. 78, 4003 (1956)
29) A.K. Hoffmann, A.M. Feldman, E. Gelblum u. A. Henderson in "Organic Syntheses", P. Yates Hrsg., Vol. 48, New York 1968, S. 62
30) N. Kornblum u.H.W. Pinnick, J. Org. Chem. 37, 2050 (1972)
31) E.G. Rozantsev u. R.S. Burmistrova, Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 2364 (1968)
32) F. Klages u. H. Sitz, Chem. Ber. 92, 2606 (1959)
33) B.M. Wepster, "Steric Effects on Mesomerism" in "Progress in Stereochemistry", Vol. 2, W. Klyne u. P.B.D. de la Mare Hrsg., Butterworths, London, 1958
34) G. Girault-Vexlearschi, Bull. Soc. Chim. Fr. 577, 582, 589, 606 (1956)
35) R.G. Kostyanowski u. K. Khafizov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 402 (1971)
36) J. Burgers, W. v. Hartingsveldt, J. v. Keulen, P.E. Verkade, H. Visser u. B.M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 75, 1327 (1956)
37) F. Ullmann, Ann. 327, 110 (1903)
38) K.A. Schellenberg, J. Org. Chem. 28, 3259 (1963)
39) S. Fieser, Can. J. Chem. 33, 676 (1955)
40) Ich danke den Mitgliedern des Arbeitskreises Aurich für die Überlassung von Proben der Verbindungen 14-17 und 69
41) P.D. Bartlett, M. Roha u. R.M. Stiles, J. Am. Chem. Soc. 76, 2349 (1954)
42) S.F. Nelsen u. J.M. Buschek, J. Am. Chem. Soc. 96, 6424 (1974)
43) J.A. Pople u. D.L. Beveridge, J. Chem. Phys. 49, 4725 (1968)
44) H. Paul u. H. Fischer, Helv. Chim. Acta 56, 1575 (1973)
45) H. Sakurai, K. Mochida u. M. Kira, J. Organometallic Chem. 124, 235 (1977)

46) K. Scheffler u. H.B. Stegmann, "Elektronenspinresonanz", Springer Verlag Heidelberg, New York 1970
47) "Radical Ions", E.T. Kaiser u. L. Kevan Hrsg., Intersc. Publ., New York, London, Sydney 1968
48) L.V. Vilkov u. T.P. Timasheva, Dokl. Akad. Nauk SSSR 161, 351 (1965)
49) J.E. Wertz u. J.R. Bolton, "Electron Spin Resonance", McGraw Hill, New York 1972, S. 500
50) R.W. Fessenden u. R.H. Schuler, J. Chem. Phys. 43, 2704 (1965)
51) a) K. Nishikida u. F. Williams, J. Am. Chem. Soc. 97, 7166 (1975)
b) W.B. Box, J.S. MacKenzie, N. Vanderkooi, B. Sukornick, C.A. Wamser, J.R. Holmes, R.E. Eibeck u. B.B. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 88, 2604 (1966)
52) R.W. Fessenden u. P. Neta, J. Phys. Chem. 76, 2857 (1972)
53) R.V. Lloyd u. D.E.Wood, J. Am. Chem. Soc. 97, 5986 (1975)
54) K.S. Chen u. J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 96, 1383 (1974)
55) J. Cooper, A. Hudson u. R.A. Jackson, Tetrah. Letters 831 (1973)
56) A.J. Dobbs, B.C. Gilbert u. R.O.C. Norman, J. Magn. Resonance 11, 100 (1973)
57) W.R. Remington, J. Am. Chem. Soc. 67, 1838 (1945)
58) H.B. Klevens u. J.R. Platt, J. Am. Chem. Soc. 71, 1714 (1949)
59) B.M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 76, 357 (1957)
60) DMS-UV-Atlas of Organic Compounds, Vol. II, Butterworths/Verlag Chemie, Weinheim/London 1966
61) R.P. Duke, R.A.Y. Jones u. A.R. Katritzky, Tetrah. Letters 1809 (1970)
62) G.E. Maciel u. J.J. Natterstad, J. Chem. Phys. 42, 2427 (1965)
63) G.L. Nelson u.E.A. Williams, "Electronic Structure and ^{13}C-NMR", in "Progress in Physical Organic Chemistry", R.W. Taft Hrsg., Vol. 12, 1976
64) "Advances in Linear Free Energy Relationships", N.B. Chapman u. J. Shorter Hrsg., Plenum Press, London, New York, 1972
65) A.v. Loon, P.E. Verkade u. B.M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 79, 977 (1960)
66) A.R. Katritzky u. R.D. Topsom, Angew. Chem. 82, 106 (1970)
67) P.C. Lauterbur, J. Chem. Phys. 38, 1415 (1963)
68) T.A. Bryson u. D.M. Donelson, J. Org. Chem. 42, 2930 (1977)

69) J.P. Maier u. D.W. Turner, J. Chem. Soc. Faraday II 69, 521 (1973)
70) M.P. Sibi u. R.L. Lichter, J. Org. Chem. 42, 2999 (1977)
71) O. Jacobsen, Chem. Ber. 18, 356 (1885), 21, 2824 (1888)
72) E.E. Betts u. L.R.C. Barclay, Can. J. Chem. 33, 1768 (1955)
73) J. Burgers, M.A. Hoefnagel, P.E. Verkade, H. Visser u. B.M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 77, 491 (1958)
74) G. Thomson, J. Chem. Soc. 408 (1944)
75) A.T. Balaban, M.T. Caproin, N. Negoita u. R. Baican, Tetrah. Letters, 4091 (1974)
76) K. Schreiner u. A. Berndt, Tetrah. Letters 4083 (1973)
77) K. Kalkowski, Diplomarbeit, Marburg 1974
78) A.R. Bassindale, A.J. Bowles, A. Hudson, R.A. Jackson, K. Schreiner und A. Berndt, Tetrah. Letters 3185 (1973)
79) K. Schreiner, A. Berndt u. F. Bär, Mol. Phys. 26, 929 (1973)
80) G.W. Eastland u. M.C.R. Symons, J. Chem. Soc. Perkin II 822 (1977)
81) H. Hoffmann u. P. Schellenbeck, Chem. Ber. 99, 1134 (1966)
82) H. Hoffmann u. P. Schellenbeck, Chem. Ber. 100, 692 (1967)
83) K. Issleib, A. Tzschach u. H.U. Block, Chem. Ber. 101, 2931 (1968)
84) W. Voskuil u. J.F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 302 (1963)
85) B. Bak, W.B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen u. M. Schottlander, 9, 124 (1962)
86) B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard u. J. Rastrup-Andersen, J. Mol. Spectroscopy 7, 58 (1961)
87) N.M. Pozdeev, O.B. Akulinin, A.A. Shapkin u. N.N. Magdesieva, Zh. Strukt. Khim. 869 (1970)
88) L. Langseth u. B.P. Stoicheff, Can. J. Phys. 34, 350 (1956)
89) H. Förster u. F. Vögtle, Angew. Chem. 89, 443 (1977)
90) A. Berndt, Tetrah. Letters 5439 (1968)
91) G.R. Luckhurst u. J.N. Ockwell, Tetrah. Letters 4123 (1968)
92) A. Hudson u. J.W.E. Lewis, Tetrahedron 26, 4413 (1970)
93) L. Lunazzi, A. Mangini, G.F. Pedulli u. M. Tiecco, Gazz. Chim. Ital. 101, 10 (1971)
94) R.H. Schuler, G.P. Laroff u. R.W. Fessenden, J. Phys. Chem. 77, 456 (1973)

95) L.D. Kispert, R.C. Quiano u. C.U. Pittman jr., J. Org. Chem. 36, 3837 (1971)
96) P.D. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. 90, 3618 (1968)
97) K. Nishikida u. F. Williams, J. Am. Chem. Soc. 96, 4781 (1974)
98) G.P. Laroff u. R.W. Fessenden, J. Magn. Resonance 9, 434 (1973)
99) M. Karplus u. G.F. Fraenkel, J. Chem. Phys. 35, 1312 (1961)
100) A. Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969)
101) E. Krumbholz, Dissertation, Marburg 1975
102) W. Ahrens, Dissertation, Marburg 1976
103) A. Berndt, Tetrah. Letters 177 (1970)
104) M. Schulten, Dissertation, Univ. Dortmund, in Vorbereitung
105) P. Bourgeois, J. Organometallic Chem. 76, C1 (1974)
106) R.V. Lloyd u. D.E. Wood, J. Am. Chem. Soc. 96, 659 (1974)
107) W.P. Neumann, B. Schröder u. M. Ziebarth, Ann. 2279 (1975)
108) F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl, Helv. Chim. Acta 51, 707 (1958)
109) H.C. Bergerman, P.H. Berben u. J.S. Boutekoe, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 73, 331 (1954)
110) a) H. Gilman et al., Ark. Kemi 7, 361 (1954)
b) H. Gilman et al., J. Am. Chem. Soc. 71, 1499 (1949)
111) J. Srogl, M. Janda u. I. Stibor, Coll. Czech. Chem. Comm. 35, 4378 (1970)
112) Y. Fukuyama, Y. Kawashima, T. Miva u. T. Tokoroyama, Synthesis, 443 (1974)
113) S. Gronowitz, Ark. Kemi 7, 361 (1954)
114) H. Gilman u. S.M. Spatz, J. Org. Chem. 16, 1485 (1951)
115) V. Ramanathan u. R. Levine, J. Org. Chem. 27, 1216 (1962)
116) H. Gilman u. D.A. Shirley, J. Am. Chem. Soc. 71, 1870 (1949)
117) W. Steinkopf u. A. Killingstadt, Ann. 532, 288 (1937), siehe auch 118b)
118) a) B. Bak et al., J. Chem. Phys. 25, 892 (1956)
b) W. Steinkopf u. M. Boetius, Ann. 546, 208 (1941)
119) B.A. Arbusov u. E.G. Kataew, Dokl. Akad. Nauk SSSR 96, 983 (1954), C.A. 49, 8907 (1955)
120) H.v.A. Briscoe, J.B. Peel u. G.W. Young, J. Chem. Soc. 2589 (1929)

Herrn Professor Dr. A. Berndt,

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, danke ich sehr für die interessante Themenstellung, seine wertvollen Ratschläge und die stets großzügige Förderung und Unterstützung.

Lebenslauf

Am 20. Januar 1950 wurde ich als Sohn des Installateurs Emil Woynar und seiner Ehefrau Margarete, geb. Nöll, in Ziegenhain geboren. Von 1956 - 1960 besuchte ich die Volksschule in Ziegenhain, anschließend wurde ich in die Schwalmschule Treysa, Gymnasium, aufgenommen. Nach erfolgreicher Reifeprüfung im Juni 1968 begann ich im Wintersemester 1968/69 mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich im Dezember 1970 ab, die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Dezember 1973. Von Januar 1974 bis Dezember 1974 fertigte ich meine Diplom-Arbeit unter der Leitung von Prof. Dr. A. Berndt am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität an. Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit in der Zeit von Januar 1975 bis November 1977. Von Januar 1975 bis August 1975 und seit September 1977 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität beschäftigt, von September 1975 bis August 1977 erhielt ich ein Promotionsstipendium nach dem Graduierten-Förderungsgesetz.